ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 NOVEMBRE 1908.

PRÉSIDENCE DE M. BOUCHARD.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie que le Tome L des Mémoires de l'Académie et le Tome CXLVI (1er semestre 1908) des Comptes rendus sont en distribution au Secrétariat.

M. le Secrétaire perpétuel présente à l'Académie le Catalogue des Manuscrits du Fonds Cuvier (Travaux et Correspondance scientifiques) conservés à la Bibliothèque de l'Institut de France, qui a été dressé par M. Henri Dehérain, sous-bibliothécaire à l'Institut.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — Sur le spectre de la comète Morehouse. Note de MM. H. Deslandres et J. Bosler.

Le spectre de cette comète a été étudié à Meudon avec deux appareils distincts, ayant des propriétés différentes, qui sont la chambre prismatique et le spectrographe ordinaire à fente. Le premier appareil permet la reconnaissance rapide et générale de la comète entière avec la pose minima, mais les images de raies voisines sont enchevêtrées et confondues. Le second, plus compliqué, ne donne que la portion de la comète qui passe par la fente du spectrographe, mais la donne avec tous les éléments et toute la précision que le spectre peut fournir. Il assure seul une interprétation claire et non douteuse du phénomène.

Les résultats donnés par la chambre prismatique ont déjà été exposés par Deslandres et Bernard dans la séance du 2 novembre (même Tome, p. 774).

Le spectre présente les bandes principales de l'azote et du cyanogène illuminés électriquement aux basses pressions, et surtout trois radiations de longueurs d'onde moyennes, λ 456,1, 426,7, 401,3, qui ont été reconnues pour la première fois dans la comète Daniel de l'année dernière, et sont plus intenses dans la comète actuelle, et même beaucoup plus développées dans la queue. Ces radiations, d'origine encore inconnue, avaient été signalées comme doubles dans la comète Daniel, sur les épreuves d'une chambre prismatique; or elles apparaissent encore doubles sur les épreuves similaires de cette année, et même avec cette particularité que les intervalles des doublets sont différents. Deslandres et Bernard signalent ce dernier résultat comme probable et avec les réserves que comportent les mesures appuyées sur la chambre prismatique, et finalement ils remarquent que la duplicité variable de ces raies semble annoncer une radiation simple qui subit soit un effet Zeeman, soit un effet Doppler, soit un phénomène nouveau spécial aux comètes.

Pour éclaireir tous ces points, il convenait de recourir au spectrographe à fente, et, le 1^{er} novembre, nous avons fixé à la table équatoriale de l'Observatoire un de ces appareils, récemment construit par Burson, astronome assistant. Le spectrographe est à un seul prisme, avec une chambre, longue seulement de 0^m, 12, mais très lumineuse, le rapport final de l'ouverture à la distance focale étant voisin de \(\frac{4}{3}\). L'image de la comète, d'autre part, est projetée sur la fente du spectrographe par un objectif de 0^m, 10 d'ouverture et 0^m, 80 de distance focale. Enfin le spectrographe entier peut tourner autour de l'axe de son collimateur, ce qui permet de rendre la fente parallèle à la queue de la comète.

Ces dispositions sont évidemment appropriées au but à atteindre; mais, pendant la première partie du mois, nous avons été arrêtés par la présence de la Lune et par le mauvais temps. Nous avons pu faire seulement deux èpreuves à deux jours différents en profitant d'une éclaircie. Le spectre cométaire y est présent, juxtaposé au spectre du fer, qui sert à la comparaison. Il montre les raies déjà révélées avec la chambre prismatique (voir même Tome, p. 776) et, en particulier, les trois raies nouvelles citées cidessus, qui sont nettement doubles. La duplicité de ces raies peut être, dès à présent, considérée comme certaine, ce qui est un premier résultat digne d'intérêt (¹).

⁽¹⁾ La duplicité de ces raies a été annoncée dans la comète Daniel de l'année dernière par Chrétien qui opérait avec une seule chambre prismatique. L'un de nous a remarqué qu'elle pouvait être seulement apparente, étant explicable par la ligne noire cen-

En outre, les intervalles des doublets ont été mesurés sur l'épreuve la plus forte; ils sont réunis dans le Tableau ci-dessous :

Milieu des doublets en longueurs d'onde λ (¹).	Intervalles des doublets Δλ.	Rapport $\frac{\Delta \lambda}{\lambda}$.
470,00	2,24	477
456, 10		488
453, 10	2,10	465
426,7	2,16	506
401,3		491

Les intervalles sont à peu près les mêmes qu'avec la chambre prismatique, et il y a en plus un doublet $\lambda453,10$. En cet endroit, on a noté trois raies avec la chambre prismatique; mais, avec le spectrographe, la raie médiane est plus large que les deux autres, et même paraît double; il y aurait là deux doublets voisins.

D'autres particularités sont à signaler : les raies de la queue ont des inclinaisons différentes dans le spectre; c'est ainsi que le doublet 470, lorsqu'on s'éloigne de la tête, est plus porté vers le rouge que le doublet voisin 456, la différence d'inclinaison atteignant 3°; on peut en conclure que la répulsion solaire agit plus fortement sur la matière du doublet 470 que sur la matière du doublet 456, ce qui serait une première vérification expérimentale des idées de Bredichin.

Enfin les raies les plus longues, à une certaine distance de la tête, ont de fortes inflexions, imputables peut-être à une rotation de la queue.

Ces faits inattendus font ressortir la grande utilité des spectrographes à fente dans l'étude des comètes : mais peut-on en tirer des indications sur la nature exacte des doublets du spectre?

Deslandres et Bernard, dans des recherches non encore publiées, n'ont pas pu reconnaître une polarisation rectiligne ou eirculaire appréciable dans les raies du doublet; ce qui exclut l'effet Zeeman. Par contre un effet Doppler

trale des queues cométaires, qui a été observée si souvent, en particulier dans la comète Daniel à Poulkovo. Pour la comète Morehouse, les observateurs ont employé deux chambres prismatiques de dispersions différentes, petite et grande, et ont trouvé les raies doubles avec la grande. Dans ces conditions la duplicité est beaucoup plus probable. Mais le spectrographe à fente assure une certitude absolue.

⁽¹⁾ Les longueurs d'onde de cette première colonne sont celles mesurées avec la chambre prismatique; celles tirées du spectrographe à fente seront publiées ultérieurement.

apparaît probable, le rapport $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ étant constant pour tous les doublets; dans ce cas une raie du doublet pourrait être fixe et l'autre mobile, suivant la position de la Terre par rapport au Soleil et à la comète, ainsi que dans l'expérience de Stark avec les rayons-canaux dans le gaz hydrogène. Mais, pour faire cette vérification, il faudrait suivre longtemps encore la comète, qui va passer bientôt dans l'hémisphère austral.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — De l'influence des points multiples isolés sur le nombre des intégrales doubles de seconde espèce d'une surface algébrique. Note de M. ÉMILE PICARD.

Les intéressantes recherches de M. Remy sur le nombre ρ_0 des intégrales doubles distinctes de seconde espèce de certaines surfaces algébriques (voir ce numéro des *Comptes rendus*) rappéllent mon attention sur la formule fondamentale que j'ai donnée autrefois pour calculer le nombre ρ_0 :

(1)
$$\rho_0 = N + d - 4p - (m-1) + 2r - (p-1),$$

où j'emploie les notations de mon Traité sur la Théorie des fonctions algébriques de deux variables indépendantes. Dans cette formule d désigne le nombre des points doubles isolés de la surface qui peut avoir d'ailleurs une ligne double avec points triples. La modification à faire subir à cette formule quand la surface a des points multiples isolés d'ordre μ est assez facile à obtenir; je me propose de l'indiquer ici.

Considérons donc une surface

$$f(x, y, z) = 0$$

ayant un point multiple isolé (a,b,c) d'ordre μ , et, pour nous borner ici au cas le plus simple, supposons que le cône d'ordre μ correspondant n'a pas de droite double. Il s'agit d'étudier comment se comportent dans le voisinage de y=b les solutions de l'équation différentielle linéaire E qui joue un rôle essentiel dans mes recherches sur les surfaces algébriques. Ces solutions sont les périodes, regardées comme fonctions de y, d'une intégrale abélienne de seconde espèce I relative à la courbe entre x et z

(2)
$$f(x, \overline{y}, z) = 0.$$

y étant suffisamment rapproché de b, l'équation précédente donne, pour x voisin de a, μ valeurs de z voisines de c. Nous pouvons considérer alors

 μ feuillets de la surface de Riemann correspondant à l'équation (2) relatifs à ces valeurs, et la position de chacun des $\mu(\mu-1)$ points critiques voisins de a dépendra d'une manière holomorphe de y autour de y=b. Sur chacun de ces feuillets on peut tracer des contours fermés

$$C_1, C_2, \ldots, C_{\mu}$$

comprenant à leur intérieur les points critiques. En désignant par Ω_1 , Ω_2 , Ω_3 , ..., Ω_{μ} les valeurs de I le long de ces cycles, on a évidemment

$$\Omega_1 + \Omega_2 + \ldots + \Omega_{\mu} = 0.$$

Ceci posé, envisageons une période quelconque P de l'intégrale I. Dans le cas où le cycle correspondant est tout entier en dehors des feuillets précédents, et dans le cas où il est entièrement situé dans ces feuillets, la période sera fonction holomorphe de y autour de b. S'il en est autrement, ce cycle entrera par exemple dans la portion S de la surface de Riemann limitée par C_1 , C_2 , ..., C_μ en traversant C_1 en un point γ_1 , et il en sortira en traversant C_2 en un point γ_2 .

Or, faisons maintenant tourner y autour de b, et demandons-nous ce que devient la période P considérée en dernier lieu. On peut approximativement concevoir que l'ensemble de la portion S tourne d'un bloc autour de a, et il en résulte aisément que P se transforme en

$$P + \Omega_1 - \Omega_2$$

puisque la portion du cycle entre C_4 et C_2 revient à sa position du début et que, à partir d'une position quelconque, γ_4 et γ_2 doivent parcourir C_4 et C_2 dans des sens contraires pour revenir à leurs positions initiales.

Il y a μ —1 différences du type $\Omega_1 - \Omega_2$; nous en concluons que toute période P se transforme en P augmentée d'une somme de multiples de μ —1 périodes particulières $U_1, U_2, \ldots, U_{\mu-1}$ qu'on démontre être indépendantes. En se reportant alors à la démonstration, fort longue d'ailleurs, qui nous a donné la formule (1), on voit que, dans l'expression de ρ_0 , la part d'un point multiple isolé d'ordre μ sera

$$\mu - 1$$

et nous pouvons alors écrire la formule que j'ai en vue :

$$\rho_0 = N + \Sigma(\mu - 1) - 4p - (m - 1) + 2r - (\rho - 1),$$

où la sommation Σ s'étend aux différents points multiples isolés de la surface, μ représentant leur degré de multiplicité.

NAVIGATION. — Nouvelle méthode pour déterminer le point à la mer. Note de M. E. Guyou.

J'ai montré déjà, à plusieurs reprises, que l'étude directe des problèmes de navigation sur la Carte marine pouvait conduire à des résultats d'un grand intérêt, qu'avaient laissé passer inaperçus les méthodes trigonométriques habituellement appliquées à ces questions.

On trouve un nouvel exemple de la fécondité de cette méthode dans les résultats auxquels conduit son application à l'étude critique des solutions trigonométriques usuelles du problème de la droite de hauteur. On arrive en effet à cette conclusion assez inattendue que celle de ces solutions qui est la plus répandue aujourd'hui ('), au lieu d'être isolée comme sembleraient l'indiquer les considérations qui y ont conduit, n'est, au contraire, qu'un cas particulier d'une infinité de solutions analogues, et que parmi ces solutions il s'en trouve une qui, tout en présentant les mêmes avantages que la solution classique, est entièrement affranchie des imperfections qu'on a coutume de lui reprocher.

I. Considérons, en effet, une sphère terrestre (²); soient P et P' ses pôles, QQ' son équateur, CC' un cercle de hauteur, A son centre, et, dans le voisinage de ce cercle, Z la position approchée du navire déduite de l'estime. Soient, en même temps, sur la Carte marine, cc', a, z les projections du cercle CC' et des points A et Z de la sphère. Le point rapproché I est l'intersection du cercle de hauteur avec le vertical ZA mené par le point estimé; la projection i de ce point sur la Carte est donc l'intersection de la courbe de hauteur cc' par la courbe zia suivant laquelle se projette le grand cercle ZIA; c'est par ce point qu'est menée la tangente à cc' qui est prise comme droite de hauteur. Dans la pratique, pour déterminer le point i, on trace sur la Carte, par le point z, une droite faisant avec le méridien un angle égal à l'azimut PZA, ce qui revient à substituer à la courbe zia sa tangente en z; on porte ensuite sur cette droite la longueur de l'arc ZI; enfin, par le point i ainsi obtenu, on lui mène une perpendiculaire. On commet ainsi deux erreurs : l'une sur la position du point i, l'autre sur

⁽¹⁾ La solution particulièrement recommandée par Marcq de Saint-Hilaire, et que MM. Yvon Villarceau et de Magnac ont appelée solution par le point rapproché.

⁽²⁾ C'est-à-dire une sphère sur laquelle les lieux terrestres sont supposés placés par leurs latitudes et leurs longitudes.

la direction de la droite de hauteur qui devrait être perpendiculaire à la tangente en i, et non à celle en z.

II. Supposons maintenant qu'on fasse glisser sur la Carte, parallèlement à elle-même et dans le sens des méridiens, la figure formée par la courbe cc' et le point z. Dans chacune des positions qu'elle pourra ainsi occuper, la position c,c'_1,z_1 par exemple, cette figure représentera encore un cercle C, C'_1 de la sphère et un point voisin Z_1 ; et l'application à ce nouveau cas de figure de la solution qui précède conduira de même à la détermination d'un point rapproché i_1 , et au tracé par ce point d'une tangente à $c_1c'_1$. Il est évident que l'application de cette nouvelle construction à la première figure conviendra encore au problème primitif; par conséquent, pour le calcul des éléments du tracé de la droite de hauteur, on pourra substituer aux données réelles de l'observation, savoir : H (hauteur = $90^{\circ} - CA$), L (latitude = $90^{\circ} - PZ$), D (déclinaison = $90^{\circ} - PA$) et P (angle au pôle = ZPA), celles de l'une quelconque des figures sphériques telles que (C, C'_1, Z_1) que peuvent représenter la courbe cc' et le point z déplacés d'une manière quelconque sur la Carte.

III. Les solutions correspondant à ces figures diverses sont peu différentes, néanmoins elles sont distinctes; on s'en rend compte immédiatement en remarquant que les centres A et A_i de deux cercles, représentés par la même courbe dans deux positions différentes, se projettent en deux points a et a_i différemment placés par rapport à la courbe; les grands cercles ZIA et $Z_iI_iA_i$ se projettent donc suivant des courbes zia et $z_ii_ia_i$ distinctes.

On montre aisément d'ailleurs que ces courbes zia supposées réunies sur une même courbe de hauteur, cc' par exemple, représentent les petits cercles de deuxième espèce (¹) suivant lesquels la sphère est coupée par les plans menés par la sécante ZT qui joint le point Z au sommet T du cône tangent à la sphère suivant le cercle CC'. Ces cercles se coupent en un second point Z' qui est le second point de rencontre de TZ avec la sphère; par conséquent, sur la Carte, les courbes telles que zia se coupent en deux points z et z'. Ces points sont situés de part et d'autre de la courbe cc'.

Les courbes ziz' sont partagées par la corde commune zz' en deux séries présentant des courbures opposées, et il est clair que le point obtenu en

⁽¹⁾ Ce sont les cercles dont les plans coupent l'axe terrestre entre les deux pôles (voir Les Problèmes de Navigation et la Carte marine).

substituant à l'une d'elles sa tangente en z sera d'autant plus éloigné de l'intersection par la courbe elle-même que la courbure de l'arc considéré sera plus grande; de même l'erreur commise sur l'azimut en i croîtra avec cette courbure. Pour que ces deux erreurs devinssent nulles, il faudrait que la courbe choisie se confondît avec la corde rectiligne zz'. Or il existe un cas de figure pour lequel cette condition est sensiblement réalisée, c'est celui qui correspond à la position de cc' pour laquelle le point z est sur l'équateur.

Dans ce cas, en effet, la courbe zia représente un grand cercle qui coupe l'équateur en z, et l'on sait que les courbes suivant lesquelles se projettent les grands cercles présentent des inflexions aux points où elles coupent l'équateur.

IV. Indépendamment des deux propriétés que nous venons de mentionner, cette solution offre encore les avantages suivants :

La courbure de la courbe de hauteur a pour valeur la cotangente de la hauteur H_1 , de sorte qu'au cas où l'on jugerait utile d'en tenir compte, on pourrait en trouver immédiatement la valeur à simple lecture dans une petite Table de quelques lignes; en outre la grandeur de la distance $H_1 - H_e$ (1) du point estimé au point déterminatif est exprimée en unités de la Carte, c'est-à-dire en minutes d'équateur, et non en une espèce d'unités variables avec la latitude.

Enfin, et c'est peut-être là le principal avantage de la méthode, elle se prête mieux que toute autre à la construction de Tables donnant presque sans calcul les résultats nécessaires au tracé de la droite de hauteur.

V. Les formules générales qui donnent les valeurs de H, L, D, P susceptibles d'être substituées les unes aux autres dans le problème que nous considérons sont les suivantes :

$$\begin{pmatrix} \cot\frac{H+D}{2}\tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{L}{2}\right) = \text{const.,} \\ \cot\frac{H-D}{2}\cot\left(\frac{\pi}{4} + \frac{L}{2}\right) = \text{const.,} \\ P = \text{const.,} \end{cases}$$

ou encore celles-ci dont les premiers membres se rencontrent déjà dans les

⁽¹⁾ He désigne la hauteur qu'aurait l'astre si on l'observe du point z₁, sur la figure réduite à l'équateur.

formules du calcul de l'angle horaire et de l'azimut :

$$\begin{pmatrix} \frac{\sin(S-H)}{\cos(S-\Delta)} = \text{const.} \\ \frac{\sin(S-L)}{\cos S} = \text{const.} \\ P = \text{const.} \end{pmatrix}$$
 $(\Delta = 90^{\circ} - D; H + L + \Delta = 2S).$

Dans le cas particulier qui nous occupe, la latitude est nulle, et les formules (1) deviennent, en réservant les lettres sans indice aux données de l'observation, et en affectant de l'indice 1 celles qui désignent les données après réduction :

$$\begin{cases} \cot\frac{H_1+D_1}{2} = \cot\frac{H+D}{2}\tan\left(\frac{\pi}{4} + \frac{L}{2}\right), \\ \cot\frac{H_1-D_1}{2} = \cot\frac{H+D}{2}\cot\left(\frac{\pi}{4} + \frac{L}{2}\right). \end{cases}$$

Les valeurs de H, et D, étant déterminées par ces formules, la hauteur estimée et l'azimut estimé H_e et Z_e, c'est-à-dire correspondant au point Z, de l'équateur, s'obtiennent par la résolution d'un triangle rectangle; on a ainsi

(3)
$$\begin{cases} \sin H_e = \cos D_1 \cos P, \\ \tan g Z_e = \cot D_1 \sin P. \end{cases}$$

VI. Ce qui caractérise les formules (2) et (3) au point de vue de la facilité de réduction en Tables, c'est d'abord qu'elles ne contiennent toutes que deux données et une inconnue; par suite, elles peuvent être résolues directement au moyen de Tables à double entrée. En outre, l'une des données est soit la latitude, soit l'angle au pôle. Or, ces deux éléments, par un artifice déjà utilisé par M. Souillagoüet, professeur d'Hydrographie, peuvent être arrondis sans autre inconvénient que le risque d'aggraver l'erreur de l'estime. Ici cet inconvénient est nul, on n'a donc à se préoccuper, pour régler l'espacement des valeurs de L et de P, que de l'inconvénient que pourrait offrir de grands écarts en agrandissant trop les dimensions du graphique final.

Une première Table, dite Table de réduction à l'équateur, donne $\frac{1}{2}(H_1 + D_1)$ et $\frac{1}{2}(H_1 - D_1)$ pour les valeurs de L espacées de 20 minutes en 20 minutes et celles de H + D et H - D de 10 minutes en 10 minutes. Des parties proportionnelles, calculées d'avance, permettent de tenir compte des minutes et dixièmes du second argument.

Une seconde Table donne, pour les valeurs de P de 20 minutes en 20 minutes, et de D, de 10 minutes en 10 minutes, celles de H_e et de Z_e. De même que pour la Table précédente, des parties proportionnelles, calculées d'avance, permettent de tenir compte des minutes et dixièmes de l'argument D₁.

Avec ces Tables, la solution sera ramenée aux opérations suivantes :

Former H+D, H-D; prendre dans la Table I, sur une même page, les valeurs de $\frac{1}{2}(H_1+D_4)$ et $\frac{1}{2}(H_1-D_4)$; en déduire par somme et différence les valeurs de H_4 et D_4 .

Entrer avec D_i et P dans la Table II où l'on trouve H_e et Z_e , d'où l'on déduit $H_i - H_e$ en minutes d'équateur.

Les Tables I et II sont presque entièrement calculées.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section de Physique, en remplacement de M. H. Becquerel, élu Secrétaire perpétuel.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 54,

M. Bouty of	btient.					37 8	suffrage	25
M. Villard	>>					9	>>	
M. Branly))				,	8	,~ »	

M. Boury, ayant réuni la majorité des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation de M. le Président de la B.

Son élection sera soumise à l'approbation de M. le Président de la République.

PLIS CACHETÉS.

M. L. Blanc demande l'ouverture d'un pli cacheté, reçu dans la séance du 14 septembre 1908 et inscrit sous le numéro 7382.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, contient une Note intitulée: Sur l'emploi éventuel d'un sel de lithium comme révélateur dans le sucre brut ou raffiné et sur l'emploi de l'analyse spectrale pour en déceler la présence en toute dilution vineuse.

M. L. Blanc adresse une Note complémentaire sur le même sujet.

(Renvoi des deux Notes à l'examen de M. Müntz.)

CORRESPONDANCE.

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, les Ouvrages suivants :

1º Osservazioni di ascensioni rette eseguite nel R. Osservatorio di Torino negli anni 1904-1906, da Giovanni Boccardi. (Présenté par M. Radau.)

2º Exercices et Leçons d'Analyse, par R. d'Adhémar. (Présenté par M. Émile Picard.)

3° Traité de Chimie organique d'après les théories modernes, par MM. A. Béhal et A. Valeur. (Présenté par M. A. Haller.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les surfaces algébriques qui représentent les couples de points d'une courbe de genre trois. Note de M. L. Remy, présentée par M. Émile Picard.

J'ai étudié les surfaces algébriques qui représentent les couples de points d'une courbe de genre trois, à l'aide de leur représentation paramétrique par les fonctions abéliennes de trois variables u, v, w, liées elles-mêmes par une relation de la forme

$$\mathfrak{F}(u, v, w) = 0$$
 (1).

De même que dans la théorie des surfaces hyperelliptiques, il convient de faire une distinction fondamentale suivant qu'à un point de la surface considérée répondent un ou plusieurs couples de points de la courbe.

1. Les surfaces S dont les points admettent une correspondance univoque avec les couples de points d'une courbe de genre trois C sont des surfaces irrégulières dont le genre géométrique est égal à trois et dont le genre numérique est nul. Leur système canonique est de degré six et la courbe générale de ce système est de genre sept; parmi les surfaces adjointes d'ordre m-4, il en existe une infinité qui rencontrent la surface suivant deux courbes distinctes, de genre trois et de mêmes modules que la courbe fondamentale C.

Dans la recherche des courbes algébriques qu'on peut tracer sur une surface S, j'ai pris pour point de départ les travaux de Hurwitz sur les corres-

⁽¹⁾ Voir Comptes rendus, t. CXLIV, 1907, p. 412 et 623.

pondances entre deux points d'une même courbe algébrique, et je suis parvenu à la conclusion suivante, dans le cas où la courbe C n'est pas une courbe singulière: Toute courbe algébrique de la surface S peut être représentée par une équation de la forme

$$\Theta(u, v, w) = 0,$$

la fonction $\Theta(u, v, w)$ restant toujours finie et vérifiant les équations fonctionnelles d'une fonction thêta sous la condition $\Im(u, v, w) = 0$, et, d'autre part, ne s'annulant pas sur la surface en dehors de la courbe considérée, si ce n'est peut-être le long de l'une ou l'autre de deux courbes déterminées. A ce point de vue, il existe une différence essentielle entre les surfaces S et les surfaces hyperelliptiques, car il est impossible de représenter individuellement chaque courbe algébrique d'une surface S par une équation de la forme

$$\Theta(u, v, w) = 0,$$

la fonction O ne s'annulant pas sur la surface en dehors de cette courbe.

Le nombre ρ_0 des intégrales doubles distinctes de seconde espèce des surfaces S peut être déterminé à l'aide de la formule fondamentale de M. Picard (4)

$$\rho_0 = N + d - 4p - (m - 1) + 2r - (\rho - 1).$$

A cet effet, envisageons la surface définie en coordonnées homogènes par les équations

$$x_i = \Theta_i(u, v, w) \qquad (i = 1, 2, 3, 4),$$

$$\Im(u, v, w) = 0,$$

où les fonctions Θ_i sont quatre fonctions thêta normales de caractéristique nulle et d'ordre h, qu'on suppose ne s'annuler à la fois pour aucun système de valeurs des arguments. L'invariant relatif ρ est égal à *deux* pour une telle surface, en vertu d'un théorème que j'ai établi dans une précédente Note (²). D'autre part, la représentation paramétrique de la surface permet de déterminer assez simplement les autres éléments de la formule :

$$m = 6 h^2,$$

 $\rho = 3 h(h+1) + 1,$
 $N = 6(3 h^2 + 2 h + 1).$

⁽¹⁾ Théorie des fonctions algébriques de deux variables, t. II, Chap. XII.

⁽²⁾ Comptes rendus, 2 novembre 1908.

D'ailleurs d = 0, et d'autre part r = 6. Dès lors, l'application de la formule de M. Picard donne, pour les surfaces considérées,

$$\rho_0 = 14.$$

2. J'ai étudié également les surfaces algébriques Σ liées à une courbe de genre trois C de telle sorte qu'à tout couple de points de C réponde un point de Σ et qu'à tout point de Σ répondent deux couples de C. On peut d'ailleurs démontrer que les deux couples de points de la courbe homologues d'un même point de la surface sont nécessairement les points d'intersection de cette courbe avec une de ses adjointes d'ordre m-3.

L'étude des courbes algébriques tracées sur une surface Σ se résume dans la proposition suivante : Toute courbe algébrique de la surface est représentée par une équation de la forme

$$\Theta(u, v, w) = 0,$$

la fonction $\Theta(u, v, w)$ étant paire ou impaire et jouissant des propriétés d'une fonction thêta sous la condition $\Im(u, v, w) = 0$. Ce théorème permet de déduire des propriétés des fonctions thêta de trois variables une classification des systèmes linéaires de courbes tracés sur une surface Σ .

La méthode déjà employée pour les surfaces S permet de démontrer également que l'invariant ρ_0 est égal à 14 pour les surfaces Σ ; on vérifie, d'autre part, que la valeur de cet invariant est encore la même dans le cas particulier où la courbe de genre *trois* dont dérivent les surfaces S et Σ est une courbe hyperelliptique. D'où cette conclusion :

L'invariant ρ_0 est égal à 14 pour les surfaces algébriques dont les points admettent soit une correspondance univoque, soit une correspondance du type (1, 2), avec les couples de points d'une courbe de genre trois, générale ou hyperelliptique, mais non singulière.

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — Sur les applications géométriques de certains mouvements remarquables. Note de M. J. HAAG.

Voici un problème très intéressant qui conduit encore aux mouvements remarquables que j'ai précédemment étudiés :

PROBLÈME. — Trouver deux surfaces applicables admettant chacune une famille de lignes égales, se correspondant dans la déformation, et telles que les lignes des deux familles soient égales entre elles.

Soit un trièdre mobile (T), dépendant du paramètre v.

Soit C une courbe qui lui est invariablement liée et soit u le paramètre qui fixe la position d'un point sur cette courbe.

La courbe C engendre, dans le mouvement du trièdre, une surface S d'élément linéaire

$$ds^2 = (Sx'^2) du^2 + 2[Sx'(\xi + qz - ry)] du dv + [S(\xi + qz - ry)^2] dv^2.$$

Dans un second mouvement du trièdre T, on aura une surface S, d'élément linéaire analogue. En égalant ces deux éléments linéaires, on est conduit aux équations suivantes :

$$Sx'(X + Qz - Ry) = 0,$$

(2)
$$S(X + Qz - Ry)(X_1 + Q_1z - R_1y) = 0,$$

où l'on a posé

$$X = \xi - \xi_1, \quad X_1 = \xi + \xi_1, \quad \dots$$

Or l'équation (1) exprime que les tangentes à C appartiennent à un complexe linéaire quand φ est constant. On en conclut aisément, en négligeant les cas particuliers possibles, qu'on doit avoir

$$X = 2\lambda A$$
, $Y = 2\lambda B$, ..., $R = 2\lambda F$.

λ étant une fonction de v et les A, B, ..., F étant des constantes.

Ensuite, l'équation (2), où l'on ferait v = const., exprime que C se trouve sur une certaine quadrique Q. On en conclut encore qu'on doit avoir, les cas particuliers mis de côté,

$$X_1 = 2 \mu A_1$$
, $Y_1 = 2 \mu B_1$, ..., $R_1 = 2 \mu F_1$.

Par suite,

$$\begin{split} \xi &= \lambda A + \mu A_i, & \eta &= \lambda B + \mu B_i, & \dots, \\ \xi_i &= -\lambda A + \mu A_i, & \eta_i &= -\lambda B + \mu B_i, & \dots \end{split}$$

Les deux mouvements sont donc des mouvements G de mêmes directrices.

J'ai étudié en détail la correspondance entre ces deux mouvements. Je signalerai seulement le résultat suivant :

Dans les deux mouvements, les axes centraux se correspondent d'une façon homographique et involutive sur le conoïde de Plücker qu'ils décrivent tous deux.

Quant à la courbe C, elle doit être une courbe de la quadrique Q, dont les tangentes appartiennent à un certain complexe linéaire. La détermina-

tion de ces courbes dépend d'une équation différent elle de la forme

$$\frac{du}{dz} = \frac{u(Au + \theta)}{Cu + D},$$

où A, B, C, D sont des polynomes en z de degré deux au plus.

GÉNÉRALISATION. — Je me suis proposé de généraliser le problème précédent, en n'assujettissant plus les courbes de chaque famille à être égales entre elles, mais en supposant simplement que les courbes homologues des deux familles sont deux à deux égales.

On peut traiter cette question comme la précédente; mais on arrive alors à des systèmes d'équations aux dérivées partielles que je n'ai encore étudiés que d'une façon rapide, et qui semblent présenter de grandes difficultés dans le cas général.

Voici cependant quelques résultats particuliers. D'abord, il est impossible de faire subir à une même surface plus d'une déformation ne déformant pas une famille de lignes tracées sur la surface, sauf le cas de la flexion des surfaces réglées.

De même, sauf le cas de la symétrie, on ne peut trouver aucune déformation pour aucune surface, qui ne déforme pas une famille de sections planes ou une famille de lignes asymptotiques.

De même, on ne peut déformer aucune surface de façon que les courbes d'une famille subissent chacune une translation, à part des cas particuliers évidents que je ne signale pas.

Il y a encore d'autres propositions négatives du même genre.

Pour terminer, j'indiquerai la solution particulière suivante du problème que je me suis posé.

Soit la surface S dont les coordonnées semi-polaires d'un point quelconque sont

$$\begin{cases}
\rho = V' f'(2u + v), \\
\omega = u, \\
z = -\frac{V}{2} - \frac{f(2u + v)}{2},
\end{cases}$$

où V est une fonction arbitraire de v et f une fonction arbitraire d'une variable. Si à la courbe de paramètre v on fait subir la translation V parallèle à Oz et la rotation v autour de Oz, l'ensemble des courbes obtenues constitue une surface S_1 répondant à la question. On peut remarquer aussi que les courbes 2u + v = const. sont symétriques l'une de l'autre par rapport à

des droites rencontrant Oz et perpendiculaires à Oz, quand on les prend successivement sur S et sur S_i ; de sorte que, dans ce cas, il y a deux familles de courbes qui ne sont pas déformées.

J'indique enfin comme exemple les deux surfaces suivantes :

$$\left\{egin{array}{ll}
ho = e^{u+v}, &
ho_1 = e^{u+v}, \ \omega = u, &
ho_1 = u+v, \ -2z = e^v(\mathbf{1} + e^{2u}), &
ho_1 = u+v, \end{array}
ight.$$

La première est un cône de sommet O et de base $\rho = \frac{1}{\operatorname{ch} \omega}$ dans le plan z = -1. La seconde est un cylindre parallèle à O z et ayant pour base, dans $x \circ y$, la spirale logarithmique $\rho = e^{\omega}$.

ANALYSE ET HYDRAULIQUE. — Sur les équations différentielles et les systèmes de réservoirs. Note de M. Edmond Maillet, présentée par M. Jordan.

Soit le système d'équations différentielles

(1)
$$\frac{dz_n}{dt} = a_n(t) + \varphi_n(z_1, \ldots, z_n) \qquad (n = 1, 2, \ldots, p);$$

t est, si l'on veut, le temps, variant de o à $+\infty$, $a_n(t)$ une fonction de t qui reste comprise entre deux limites fixes a'_n , a''_n qu'elle peut ne pas atteindre : $a'_n \ge a_n \ge a'_n$; on n'envisage que les valeurs z_1, \ldots, z_p comprises dans un domaine $r\acute{e}el$ D (ou sur ses frontières) : φ_n y est continu, fini quand $z_1, \ldots, z_{n-1}, z_n$ le sont, et fonction décroissante de $z_n \left(\frac{\partial \varphi_n}{\partial z_n} \le o\right)$, et, à tout système de valeurs initiales de z_1, \ldots, z_p dans D correspond une seule solution de (1); enfin : 1° ou bien φ_n prend, z_1, \ldots, z_{n-1} étant finis, les valeurs $+\infty$, pour $z_n = -\infty$, et $-\infty$ pour $z_n = +\infty$: D comprend l'espace à p dimensions; 2° ou bien φ_n prend, z_1, \ldots, z_{n-1} étant finis, la valeur $-\infty$ pour $z_n = +\infty$; $a''_n + \varphi_n(z_1, \ldots, z_{n-1}, o)$ est \ge o quand z_1, \ldots, z_{n-1} sont positifs, et > o quand z_1, \ldots, z_{n-1} sont tous > o : D comprend les valeurs de z_1, \ldots, z_n toutes > o.

Ceci posé, soit un second système analogue à (1):

(2)
$$\frac{dz_n}{dt} = \alpha_n(t) + \varphi_n, \quad a'_{n=1} \alpha_n \geq a'_n \quad (n = 1, 2, \ldots, p),$$

avec $\lim a_n - a_n = 0$ pour $t = \infty$, quel que soit n.

I. Les solutions du système (1), de valeurs initiales comprises dans D, y restent et sont toutes asymptotiques à l'une d'elles et asymptotiques aux solutions du système (2).

Je dirai encore que la fonction f(t) admet asymptotiquement la période ω si, ε étant un nombre positif arbitrairement petit, on a, dès que t dépasse une certaine limite fonction de ε ,

$$|f(t+m\omega)-f(t)|<\varepsilon$$
,

quel que soit l'entier positif m. Dès lors, dans (1):

II. Quand les a_n sont périodiques ou asymptotiquement périodiques, de même période ω , les solutions de (1), de valeurs initiales comprises dans D, y restent, et sont toutes asymptotiquement périodiques, de période ω (et asymptotiques à l'une d'elles).

La propriété II est [une conséquence de la propriété I quand on peut reconnaître l'existence d'une solution périodique de (1) dans le domaine D. On y réussit parfois grâce à un théorème déduit des méthodes de M. Poincaré et applicable même à des systèmes (1) où φ_n ne serait plus forcément fonction toujours décroissante de z_n (les autres conditions subsistant):

III. Si les a_n sont de la forme $e_n + \mu f_n(t)$, où les e_n sont des constantes, $f_n(t)$ des fonctions périodiques de même période ω , et dont l'oscillation est limitée, μ un paramètre de valeur absolue assez petite, dans des cas étendus, le système (1) admet en général une solution périodique de période ω .

Il en est ainsi quand les φ_n sont développables suivant les puissances des $z_q - \gamma_q$ aux environs de la racine *simple* $\gamma_1, \ldots, \gamma_p$ du système

$$e_n + \varphi_n(\gamma_1, \ldots, \gamma_n) = 0.$$

Systèmes de réservoirs. — Tous ces résultats s'appliquent à l'étude du mouvement des eaux du système le plus général de réservoirs de formes quelconques dont la surface est libre, alimentés, au moins en partie, de l'extérieur ('), et dont les exutoires (déversoirs, orifices de communication, siphons constamment amorcés) ne sont noyés à aucun instant à l'aval, quand on néglige l'influence des canaux de communication et le temps que

⁽¹⁾ Dans les cas que j'ai étudiés antérieurement, il n'y avait pas en général d'alimentation extérieure, ou celle-ci était asymptotiquement permanente.

l'eau met à les parcourir. Il suffit de supposer que le débit perdu par chaque réservoir est exclusivement une fonction croissante, d'ailleurs quelconque, du niveau Y dans le réservoir : alors, il y a un régime asymptotique indépendant des conditions initiales (mais fonction de l'allure asymptotique des a_n), et, si l'alimentation est asymptotiquement périodique, le régime est asymptotiquement périodique; quand l'alimentation est sensiblement permanente, au moins asymptotiquement ($a'_n - a''_n < \delta$ quand t est assez grand, δ étant fixe assez petit), le régime asymptotique est sensiblement permanent.

Toutefois, dans le cas où les débits fournis de l'extérieur tendent tous vers o avec t^{-t} , la notion de régime asymptotique resterait à préciser, comme je l'ai déjà fait antérieurement dans des cas étendus, par la détermination de la valeur principale des débits infiniment petits en fonction de t^{-t} , quand t^{-t} tend vers o.

Ce qui précède sera établi en détail, avec certaines extensions, dans un Mémoire plus développé.

PHYSIQUE. — Sur le rapport de la charge à la masse des élèctrons : Comparaison des valeurs déduites de l'étude du phénomène de Zeeman et de mesures récentes sur les rayons cathodiques. Note de MM. A. Cotton et P. Weiss, présentée par M. J. Violle.

Toutes les raies des métaux du deuxième groupe de Mendeleef qui appartiennent (comme les trois raies bleues du zinc) aux deuxièmes séries secondaires, se décomposent dans un champ magnétique de telle sorte que la différence des fréquences des composantes extrêmes est la même pour toutes ces raies. Une constante unique $K = \frac{\delta(\lambda)}{\Pi \lambda^2}$ suffit pour définir complètement dans tous ces cas la grandeur du phénomène de Zeeman (Runge et Paschen). Nos mesures sur le changement magnétique des raies du zinc (4) nous ont donné pour K, en unités C. G. S., la valeur 1,875 × 10⁻⁴ notablement plus grande que celle admise alors (2). L'application du calcul élémentaire de

⁽¹⁾ Journal de Physique, t. VI, juin 1907, p. 429. — Note préliminaire (Comptes rendus, t. CXLIV, janvier 1907, p. 130 et 228).

⁽²⁾ On admettait 1,813. Peu après notre travail, M^{11e} Stettenheimer a donné une valeur 1,901 voisine de la nôtre (écart 1,4 pour 100) (*Annalen der Physik*, t. XXIV, novembre 1907, p. 384).

Lorentz à celles de ces raics qui deviennent dans le champ magnétique des triplets purs, donnerait pour le rapport de la charge à la masse d'un électron, en unités électromagnétiques,

$$\frac{e}{m} = 2\pi c K = 3,534 \times 10^7 = 2 \times 1,767 \times 10^7.$$

Nous remarquions alors que ce nombre, qui nous paraissait comporter une erreur relative inférieure à 1 pour 100, était bien du même ordre de grandeur, mais ne semblait avoir aucune relation simple avec la valeur déduite des recherches sur les rayons cathodiques. A la suite de plusieurs mesures concordantes faites sur ces rayons, on admettait en effet à ce moment la valeur 1,878 × 10⁷.

Or M. Classen vient de publier (') les résultats d'une nouvelle mesure faite avec des rayons cathodiques de faible vitesse. Comme Bestelmeyer (2), il conclut que la valeur admise était trop forte, et il obtient

$$\frac{e}{m} = 1,773 \times 10^7.$$

Ce nombre est, à quelques millièmes près, la moitié de celui que nous déduisions de l'effet Zeeman: en d'autres termes, pour toutes les raies de ces deuxièmes séries secondaires, l'écart entre les composantes latérales est exactement double de celui calculé en partant de l'étude des rayons cathodiques (3).

D'autre part, M. Lohmann a étudié récemment (4) les raies du spectre visible de l'hélium qui se rattachent à plusieurs séries. Elles donnent toutes dans le champ magnétique des triplets purs qui ont le mème écart dans l'échelle des fréquences. M. Lohmann ayant mesuré directement les champs qu'il employait, a donné la constante K relative à ces raies. Le résultat est $K = 0.94 \times 10^{-4}$: c'est la moitié de la valeur que nous avions trouvée pour le zinc. On en déduit $\frac{e}{m} = 1.77 \times 10^{7}$, c'est-à-dire la valeur de Classen.

⁽¹⁾ Physikalische Zeitschrift, t. IX, novembre 1908, p. 763. Les rayons étaient obtenus avec 1000 volts; le rapport trouvé avec 4000 volts différait de quelques millièmes de la valeur indiquée.

⁽²⁾ Bestelmeyer (Annalen der Physik, t. XXII, mars 1907, p. 429) obtenait environ 1.72×10^7 .

^(*) M. W. Ritz a proposé une explication théorique de ce rapport simple (Annalen der Physik, t. XXV, 1908, p. 660).

^(*) Physik. Zeitschrift, t. IX, mars 1908, p. 147.

En d'autres termes, les raies de l'hélium donnent des triplets dont l'écart est précisément celui prévu par la théorie de Lorentz et par les expériences sur les rayons cathodiques. Elles fournissent ce triplet normal qu'on a cherché en vain dans les raies non sériées qui donnent, comme on sait, des triplets purs.

Si cette concordance numérique remarquable, que l'on constate aujourd'hui, est confirmée par les recherches ultérieures, le lien que la théorie des électrons établit entre des phénomènes en apparence si différents semblera encore plus étroit.

HYDRODYNAMIQUE EXPÉRIMENTALE. — Étude cinématographique des remous et des rides produits par la translation d'un obstacle. Note de M. Henri Bénard, présentée par M. J. Violle.

Dans une précédente Note, j'ai indiqué la périodicité dans la distribution des centres giratoires à l'arrière d'un obstacle qui fend une nappe liquide d'un mouvement uniforme. L'appareil installé pour cette étude se prêtant à une grande variété de recherches, je donnerai quelques détails sur sa construction :

- 1° La cuve, longue de 1^m, 35, large de 0^m, 35, profonde de 0^m, 12, repose, par un trépied à vis calantes, sur deux piliers massifs isolés de tous les autres supports.
- 2° Un chariot à moteur électrique, à quatre roues dont deux motrices, pesant 8^{kg} environ, roule sur deux rails rectilignes parallèlement à la cuve.

Ces rails ont été rabotés avec soin à même une solive en fer, longue de 5^m, pesant 150^{kg} environ, qui forme le tablier d'un viaduc porté par des piliers. Les profils des rails et des jantes réduisent au minimum le jeu transversal du chariot et lui assurent un frottement de roulement très régulier. Sur deux autres rails en cuivre, isolés, s'appuient les deux roulettes de prise de courant. Le chariot porte aussi une glace verticale enfumée, longue de o^m,40, qui reçoit, dans la portion utile de chaque course, l'inscription des vibrations d'un diapason chronographe.

3º Sur des glissières parallèles aux rails, mais à peine plus longues que la cuve, roule, à l'aide de quatre galets, un second chariot très léger (400^g, tout compris) qui, par l'intermédiaire d'un bras latéral, tient le corps solide partiellement immergé; la position et l'orientation de ce dernier sont réglables. Le chariot moteur porte un butoir qui vient, pendant sa

marche, pousser le petit chariot, préalablement placé à l'extrémité antérieure de sa course, vers l'un des bouts de la cuve.

L'enregistrement des vitesses, sur toute la longueur de la course, a montré qu'au premier régime, presque uniforme, succède très vite, après le démarrage du petit chariot, un second régime également quasi uniforme, à vitesse un peu plus faible : le mouvement retardé n'intéresse que quelques centimètres. Or, l'entrée du plongeur dans le champ photographié n'a lieu qu'après un parcours de 1^m,02 : aussi la vitesse du second régime, pour la portion utile de la course, s'est montrée uniforme à \frac{1}{100} près, dans les cas les plus défavorables. Pour la même raison, les rides produites par le choc du butoir, au démarrage, ont le temps, grâce à leur plus grande vitesse, de s'amortir par réflexions multiples sur les parois, avant que le plongeur n'arrive dans le champ. Quant aux rides capillaires précédant immédiatement l'obstacle, elles sont naturellement photographiées. Un rhéostat, sur le circuit du moteur (courant continu, 120 volts), permet d'obtenir, pour le second régime, toutes les vitesses comprises entre 4^{cm} et 22^{cm} par seconde.

4° La partie optique comprend trois objectifs ayant leur axe optique commun vertical. Tout en bas se trouve la source, diaphragmée par un trou circulaire (diamètre 1^{mm}, 4) situé au foyer (f = 0^m, 97) de l'objectif collimateur. Pour les clichés sur papier fixe, on a pris le bâtonnet d'une lampe Nernst de 1 ampère, 120 volts; pour le montage cinématographique, un arc à charbons horizontaux, ce qui a permis de réduire la pose jusqu'à 0,005 seconde.

Le fond de la cuve, dans la partie utile, est formé par une glace à faces optiquement planes et parallèles, exactement horizontale. Au-dessus du liquide, assez haut pour laisser passer les pièces mobiles, est placé le second objectif, identique au premier. Dans son plan focal, un écran à bord rectiligne, mû par une vis micrométrique, permet d'éclipser l'image réelle du trou lumineux, image qui est parfaitement centrée quand le liquide est tranquille.

L'écran a été généralement réglé de façon que la lumière commence à être rétablie pour une déviation des rayons émergents voisins de 50", ce qui, pour l'eau, correspond à une inclinaison de la surface libre égale à 2'30". Une plus grande sensibilité, facile à obtenir, eût été plutôt gênante. La pièce portant l'écran et sa vis peut tourner autour de l'axe optique; en fait, on n'a utilisé, pour la lumière rétablie, que les deux azimuts à 0° et 180° de la direction de translation.

Enfin, tout en haut, est placé l'objectif photographique.

Le cinématographe est commandé par un moteur électrique indépendant; la vitesse de l'axe, lue chaque fois sur un compteur de tours, donne de 25 à 30 images par seconde, posées de 0^s,0067 à 0^s,0053. L'image du champ, obtenue à l'échelle 1; 3,90,

est un cercle de 16^{mm}, 4 de diamètre, encadré dans le format 25^{mm} × 19^{mm} des images pelliculaires ordinaires.

Pour les clichés sur plaque fixe, l'obturateur était déclenché par le chariot moteur lui-même : le déclic étant mobile sur une règle divisée, on pourrait régler à volonté l'époque exacte du cliché.

CHIMIE. — Sur le poids atomique de l'argent. Note de M. A. Leduc, présentée par M. D. Gernez.

M. Dubreuil (¹) calcule par la méthode de M. Hinrichs le poids atomique de l'argent d'après l'ensemble des expériences de Stas.

Considérant en particulier le sulfate d'argent, pour lequel le rapport $\frac{Ag^2}{SO^4Ag^2} = 0.69203$ en moyenne, d'après Stas, il trouve pour valeurs les plus probables des poids atomiques des trois composants :

Ag=
$$107,993925(^2),$$

O = $16,027378,$
S = $32,006858.$

De ce calcul et d'un grand nombre d'autres semblables, M. Dubreuil conclut qu'il n'est pas téméraire d'affirmer que le poids atomique de l'argent est 108.

Or il faut remarquer que, d'après cette seule série, ce nombre 108 correspondrait à 16,027 d'oxygène et que, si l'on prend O = 16, on arrive pour l'argent à

 $\frac{107,994 \times 16}{16,027} = 107,81.$

Nous sommes donc loin de 108.

Si, comme il semble bien, le vrai poids atomique de l'argent est voisin de 107,9 (j'ai été conduit à adopter 107,916), et si le calcul est correct, il faut

(2) 10 Ces nombres comportent au moins deux décimales superflues.

⁽¹⁾ Comptes rendus, t. CXLVII, p. 856.

²º Le nombre 107,9959..., inscrit à cet endroit par M. Dubreuil, doit être remplacé par 107,9939..., qu'on trouve plus loin.

^{3°} Il a dû se glisser une petite erreur dans le calcul; car on trouve, en appliquant les nombres ci-dessus: $\frac{Ag^2}{SO^*Ag^2} = 0.692037$, au lieu de 0.69203. Mais cette différence est insignifiante: les nombres entiers donneraient 0.69231.

en conclure que cette série relative au sulfate d'argent laisse beaucoup à désirer, et qu'elle ne doit entrer en ligne de compte qu'avec un faible poids.

L'auteur proclame que le résultat est d'autant plus probable que le nombre des méthodes utilisées est plus grand.

C'est évidemment à la condition que toutes ces méthodes soient également bonnes. Et, comme les méthodes excellentes sont rares, il vaut mieux se résoudre à n'en faire intervenir qu'un petit nombre et même une seule si les autres sont reconnues défectueuses. C'est ainsi qu'en présence d'une bonne méthode en poids il faut faire passer au second plan toutes les méthodes volumétriques. J'ai déjà insisté sur ce point à propos de la synthèse de l'eau.

CHIMIE MINÉRALE. — Les acides borotungstiques. Note de M. H. Copaux, présentée par M. Haller.

La recherche du pouvoir rotatoire dans les cristaux d'un borotungstate de potassium, où je soupçonnais l'existence de cette propriété, m'a fait reprendre entièrement la préparation et l'analyse des borotungstates, sels découverts et décrits par Daniel Klein en 1883 (1).

Klein a fait réagir l'acide borique sur les tungstates alcalins et obtenu deux séries de combinaisons, auxquelles il a donné pour formules générales

$$B^2O^3.14TuO^3.3M^2O + aq.$$
 et $B^2O^3.9TuO^3.2H^2O + aq.$

Ces combinaisons, je les ai reproduites, et j'ai reconnu qu'elles sont, en effet, des borotungstates, bien qu'on en ait douté à l'origine. Quant aux formules de Klein, elles sont inexactes, et cela n'est pas surprenant, car il était impossible à son époque de doser directement les très petites quantités d'acide borique contenues dans les borotungstates, et, pour les doser exactement par différence, il aurait fallu déterminer les autres éléments avec une rigueur qu'on ne trouve pas dans le travail de Klein.

Je m'occuperai seulement ici des acides borotungstiques et de leur composition, remettant à un prochain Mémoire l'étude de leurs sels et de leurs propriétés.

^{° (1)} Klein, Ann. de Chim. et de Phys., 5° série, t. XXVIII, 1883, p. 370.

Les analyses que j'ai faites par les méthodes indiquées plus loin montrent que les acides borotungstiques ont pour formules véritables

```
B^2O^3. 28 Tu O^3. 6 H<sup>2</sup>O + 56 aq. et B^2O^3. 24 Tu O^3. 5 H<sup>2</sup>O + 61 aq.
```

Ils dérivent de l'acide métatungstique 4 Tu O³. H²O, et leurs formules le mettent en évidence quand on les exprime par

```
B^2\,O^3.7\,(4\,Tu\,O^3).\,6\,H^2\,O\,+\,56\,aq.\qquad et\qquad B^2\,O^3.\,6\,(4\,Tu\,O^3).\,5\,H^2\,O\,+\,6\,\iota\,aq.
```

C'est pourquoi je les appellerai acides borohepta- et borohexamétatungstiques, suivant la nomenclature très rationnelle proposée par M. Péchard pour les phosphotungstates.

Préparation des acides borotungstiques. — Lorsqu'on traite 1 partie de tungstate neutre de soude et 1,5 partie d'acide borique par une quantité d'eau juste suffisante pour dissoudre le tout à l'ébullition, la liqueur, qui précipitait au début par les acides minéraux, cesse d'être précipitable après quelques minutes. L'acide borique a fixé une partie de la soude du tungstate neutre, et l'acide tungstique libéré a formé par condensation un mélange de métatungstate et de borotungstates de soude, mélange d'autant plus riche en borotungstates que la concentration du liquide en acide borique est plus grande.

Si l'on abandonne la solution à elle-même, elle dépose une masse cristalline d'acide borique et de polyborates de soude; puis les eaux recueillies, concentrées avec addition d'une nouvelle dose d'acide borique, pour assurer la condensation de l'acide tungstique, donnent un second dépôt borique qu'on élimine et des eaux mères qui renferment les borotungstates.

On agite ces eaux avec de l'éther et 2^{vol} ou 3^{vol} d'acide sulfurique pour en extraire les acides borotungstiques à l'état de combinaison éthérée, dense et huileuse; on décompose l'huile par l'eau froide, qui déplace l'éther, et l'on a enfin une solution aqueuse des deux acides mélangés, l'un hexagonal, l'autre quadratique.

L'acide hexagonal s'obtient par simple évaporation du liquide dans le vide sec et se dépose le premier; pour obtenir l'autre, il est préférable de saturer la solution par un excès de carbonate de baryte, de filtrer le sel de baryum insoluble de l'acide hexagonal et de cristalliser les eaux. On recueille ainsi, en gros cristaux, un borotungstate de baryum qui, décomposé par l'acide sulfurique, donne, après concentration, de beaux octaèdres d'acide borotungstique quadratique.

Ces opérations, plus longues et plus laborieuses que la préparation des acides phospho- et silicotungstiques, n'ont aussi qu'un rendement plus faible, qui ne dépasse pas 60 pour 100. En somme, l'acide borique s'unit assez péniblement à l'acide métatungstique, tandis que la silice et l'acide phosphorique s'y combinent avec une extrême facilité.

Composition et propriétés. - Les formules que je donne aux acides boro-

tungstiques sont justifiées par les analyses suivantes :

	Acide h	exagonal.			Acide qu	ıadr <mark>at</mark> ique	
		lé pour u O³. 62 H² O.	Moyenne de 3 analyses.			lé pour u O³. 66 H² O.	Moyenne de 3 analyses.
B ² O ³ 28 TuO ³	70 6496	0,91	0,94 84,31	B ² O ³ 24TuO ³ .	70 5568	1,02	1 81,45
62 H ² O	1116	14,52	14,52	66 H ² O	1188	17,40	17,38
	7682	100,00	99,77		6826	100,00	99,83

L'acide boroheptamétatungstique ou acide borotungstique hexagonal est, de tous les acides tungstiques complexes, le plus riche en TuO³; son poids moléculaire, le plus élevé peut-être de toute la Chimie minérale, s'élève à 7682.

C'est un corps médiocrement stable, dont les cristaux s'altèrent lentement par conservation à sec, en donnant de l'hydrate tungstique jaune, et sa dissolution dépose rapidement le même hydrate jaune, lorsqu'on l'évapore à 100°.

Il est hexabasique; ses sels de potassium, de baryum, de cadmium, contrairement à ceux de l'acide quadratique, se présentent en sins cristaux indéterminables et le sel de protoxyde de mercure est un précipité complètement amorphe, même après un long contact avec ses eaux mères.

L'acide borohexamétatungstique, un peu plus soluble que le précédent et beaucoup plus stable, cristallise en beaux octaèdres quadratiques, dont la comparaison avec l'acide silicotungstique est intéressante.

Les deux corps sont isomorphes; ils ont même forme géométrique, des angles très voisins et les mêmes caractères optiques; au sens rigoureux de l'isomorphisme, tel qu'on l'entendait autrefois, ils devraient donc avoir des formules correspondantes.

Or, l'acide silicotungstique, si l'on double sa formule, correspond bien à l'acide borotungstique par l'hydratation totale, mais non pas par l'eau de constitution:

$$Si^{2}O^{4}$$
. $24TuO^{3}$. $4H^{2}O + 62H^{2}O$, $B^{2}O^{3}$. $24TuO^{3}$. $5H^{2}O + 61H^{2}O$.

Les silicotungstates normaux sont en effet tétrabasiques, tandis que les borotungstates normaux de potassium, de baryum, de cadmium contiennent exactement 5 molécules de base.

Cet exemple montre une fois de plus que l'isomorphisme n'a pas une valeur décisive pour l'établissement des formules et qu'il peut exister des différences de composition notables entre corps ayant sensiblement les mêmes caractères optiques et géométriques.

Analyse. — Pour établir la formule des acides borotungstiques, il faut y doser l'eau, l'anhydride tungstique et l'anhydride borique.

Le dosage de l'eau se fait par calcination simple et perte de poids, ou bien encore par calcination dans un tube garni d'oxyde de cuivre sec et absorption de l'eau dans un tube taré, pour éviter l'erreur possible causée par un départ éventuel d'acide borique; mais le second procédé, plus compliqué, ne m'a donné que des différences douteuses avec le premier.

Pour doser l'acide tungstique, on détruit la combinaison borotungstique en fondant 08,5 de substance avec du carbonate sodicopotassique. On reprend par l'eau et l'on acidule très légèrement par l'acide nitrique, puis on précipite l'acide tungstique par le nitrate mercureux. Le tungstate mercureux ainsi obtenu est exempt d'acide borique; on le calcine et l'on pèse Tu O³.

Ensin, pour doser l'acide borique, la substance est dissoute dans l'eau et traitée par un excès d'eau de baryte bouillante, qui la transforme en un mélange de tungstate neutre et de borate de baryte. On neutralise exactement le liquide par l'acide chlor-hydrique, en présence d'hétianthine, pour mettre en liberté l'acide borique et laisser à l'état insoluble le tungstate de baryte. On ajoute alors de la glycérine et l'on dose l'acide borique par la potasse titrée, en présence de phtaléine.

Ce procédé, qui permet de résoudre exactement un cas d'analyse difficile, est celui que j'ai donné autrefois pour l'analyse des éthers boriques (1).

CHIMIE MINÉRALE. — Action du trichlorure d'antimoine sur le nickel; formation de NiSb. Note de M. Em. Vigouroux, présentée par M. Haller.

Un corps rappelant l'antimoniure naturel Ni Sb a été rencontré, pour la première fois, dans la brasque d'un four à plomb antimonié (²). Avec ce dernier, d'autres composés ont été signalés par les chimistes (³).

Nous dirigeons, pendant 3 heures environ, des vapeurs de trichlorure d'antimoine chauffé dans une cornue, sur du nickel pulvérulent (108) disposé dans une nacelle en porcelaine à l'intérieur d'un tube horizontal de verre ou de porcelaine chauffé. Dès que ce dernier a atteint 600°, le chlorure métallique apparaît, mais c'est au voisinage

⁽¹⁾ H. COPAUX, Comptes rendus, t. CXXVII, 1898, p. 756.

⁽²⁾ Brard, Encycl. chim. de Fremy, t. XXIII, p. 205.

⁽³⁾ Kornakof et Podkopaief, Journ. russe, t. XXXVII, 1905, p. 1280. — Lossew, Z. anorg. Ch., t. LXIX, 1906, p. 58. — Pouchine, Journ. Soc. phys. chim. russe, t. XXXVIII, 1906, p. 659.

de 800° qu'une incandescence vive se manifeste et que la réaction s'accomplit avec plus de rapidité. Après un premier passage, le contenu de la nacelle est traité par l'eau qui, en dissolvant le chlorure de nickel, met à nu l'antimoniure formé. Durant un deuxième, en même temps que le nickel continue à absorber de l'antimoine, son magnétisme diminue et plus faible apparaît la proportion de chlorure métallique qu'on élimine comme précédemment. Dès le troisième passage, le produit de la nacelle, dépouillé de son chlorure de nickel dont la proportion est encore moindre, n'est plus constitué que par de petits cristaux homogènes, à aspect métallique, incapables d'influencer l'aiguille aimantée, renfermant 67,25 pour 100 d'antimoine, c'est-à-dire répondant à la formule NiSb qui en exige 67,15. A partir de cette teneur, l'antimoniure ne s'enrichit plus, bien que, si l'on réitère l'action du chlorure en vapeurs, ce dernier l'attaque peu à peu, jusqu'à disparition complète, en déposant du chlorure de nickel et de l'antimoine.

Le passage du même chlorure sur le nickel à des températures supérieures à 800° entraîne la formation d'antimoniures de moins en moins riches avec apparition d'antimonie libre accompagnant le chlorure métallique. Ainsi, on obtenait des corps qui titraient respectivement 57 pour 100 vers 1000°, 45 pour 100 autour de 1200° et 39 à 40 pour 100 entre 1400° et 1450°; une action prolongée détruisait l'antimoniure en totalité. Inversement, la proportion d'antimoine capable d'ètre fixée par le nickel doit augmenter à mesure qu'on abaisse la température des expériences : un antimoniure obtenu à 1200°, par exemple, et maintenu ensuite à 800°, en présence des vapeurs de chlorure, reforme le composé NiSb.

Le corps ainsi obtenu se présente sous la forme d'une poudre métallique, brillante, cristalline, de couleur rouge violacé, non magnétique, de densité 7,70 à zéro (densité th.: 7,31). Lorsqu'on le chauffe au voisinage de 1100°, la chaleur le fait fondre et le culot obtenu est une substance métallique d'aspect rouge violacé, substance qui commence à se décomposer autour de 1400° en dégageant de l'antimoine. Dès le rouge sombre, le chlore attaque cet antimoniure avec incandescence; il en est de même de l'oxygène.

Le soufre le détruit avant d'avoir atteint son point de fusion. L'acide chlorhydrique n'entraîne pas d'effet sensible, même lorsqu'il se trouve à l'état concentré et brillant. L'acide sulfurique étendu et à l'ébullition ne l'altère pas; mais, s'il est concentré et chaud, son action s'exerce avec vivacité et il y a dégagement de gaz sulfureux. L'acide azotique en solution étendue ne réagit pas à froid; à chaud, il l'attaque avec une certaine vivacité. Le même acide concentré exerce une action très vive, surtout si l'on élève sa température; il y a apparition de vapeurs vitreuses et dépôt d'anhydride antimonique. L'eau régale le détruit même à froid, avec formation du même anhydride. Excessivement faible apparaît l'action des alcalis même fondus; celle des carbonates alcalins ne s'exerce guère qu'à la longue; les azotates

alcalins se comportent de même. Le chlorate de potassium l'oxyde avec incandescence au moment de sa décomposition.

Nous avons pu reproduire le même antimoniure en faisant agir sur le métal l'antimoine, soit en vapeurs, soit en poudre. A l'intérieur d'un tube en porcelaine chausse progressivement jusqu'à 1300°, contenant une première nacelle chargée d'antimoine, passe un courant d'hydrogène qui entraîne ce dernier sur le métal disposé dans une seconde. On favorise la saturation en pulvérisant le culot engendré après une première expérience et en réitérant le passage. Ce résultat atteint, on refroidit rapidement le produit par un courant d'hydrogène exempt de vapeurs d'antimoine. Des mélanges pulvérulents de nickel et d'antimoine, corps qui s'unissent avec incandescence au voisinage de 500°, sont chaussés sur des nacelles placées à l'intérieur de tubes horizontaux parcourus par de l'hydrogène. Lorsque de tels mélanges, renfermant plus de 67 pour 100 d'antimoine, sont chaussés jusque vers 1200°, la chaleur leur enlève progressivement de l'antimoine qui se dépose sous forme d'anneau, jusqu'à ce que le culot formé soit constitué par un bel échantillon rouge violacé d'antimoniure NiSb.

Analyse. — L'antimoniure est attaqué par l'eau régale étendue et faible en acide azotique. La solution diluée abandonne, par un traitement convenable à l'hydrogène sulfuré, son antimoine à l'état de sulfure. Ce dernier, traité par l'acide azotique fumant, se transforme en antimoniate d'antimoine, qui, calciné et pesé, fournit la teneur en antimoine. La liqueur filtrée, à laquelle on ajoute de l'acide sulfurique, est évaporée jusqu'à apparition de fumées blanches, puis étendue, additionnée d'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline, et soumise à l'électrolyse.

CHIMIE PHYSIQUE. — Étude des tartrates d'amines grasses et àromatiques à l'état de dissolution en se servant du pouvoir rotatoire. Note de MM. J. MINGUIN et HENRI WOHLGEMUTH, présentée par M. Haller.

Dans des travaux antérieurs, l'un de nous (1) s'est servi de déterminations polarimétriques pour étudier la dissociation hydrolytique des sels de strychnine et des camphocarbonates d'amines grasses et aromatiques.

Cette fois, nous avons pris l'acide tartrique comme corps actif, et nous l'avons combiné à un certain nombre d'amines.

1° Amines grasses.—A 18,5 $\left(\frac{M}{100}\right)$ d'acide tartrique, dissous dans l'eau, on ajoute

⁽¹⁾ Comptes rendus, t. CXL, p. 243; t. CXLVI, p. 287.

les quantités d'amines correspondantes pour former les sels, et l'on complète à 25^{cm²} avec de l'eau. Il est évident que tout se passe comme si l'on avait formé les sels au préalable.

Voici les résultats obtenus, en observant sous une épaisseur de $20^{\rm cm}$ et à une température de $15^{\rm o}$ ($^{\rm t}$).

Avec acide tartrique seul:
$$1^g, 5\left(\frac{M}{100}\right) \cdot \dots \quad \alpha = 1^\circ 24'$$

Avec addition de :

Propylamine.

Butylamine. $\sigma_{759}^{\text{F}}\left(\frac{\text{M}}{100}\right)$ sel acide... $\alpha = 3.2^{\circ}$ $\sigma_{773}^{\text{F}}\left(\frac{\text{M}}{100}\right)$ sel acide... $\alpha = 3.4^{\circ}$ 1,18 $\left(\frac{2 \text{M}}{100}\right)$ sel neutre.. $\alpha = 4.20$ 1,46 $\left(\frac{2 \text{M}}{100}\right)$ sel neutre.. $\alpha = 4.32$ Diéthylamine.

Triéthylamine. $\sigma_{773}^{\text{F}}\left(\frac{\text{M}}{100}\right)$ sel acide... $\alpha = 3.4^{\circ}$ 1,46 $\left(\frac{2 \text{M}}{100}\right)$ sel acide... $\alpha = 3.4^{\circ}$ 1,46 $\left(\frac{2 \text{M}}{100}\right)$ sel neutre.. $\alpha = 4.32$ 2,02 $\left(\frac{2 \text{M}}{100}\right)$ sel neutre.. $\alpha = 4.32$ 4,38 (excès)...... $\alpha = 4.22$ 4,00 (excès)...... $\alpha = 4.36$

Si l'on considère les colonnes verticales, on remarque que les tartrates neutres d'amines grasses ne sont pas hydrolysés, car l'addition d'un excès de base ne fait pas varier la déviation.

En regardant les lignes horizontales on aperçoit une fois de plus la vérification d'une loi que nous avons énoncée autrefois (2).

Les sels neutres ne sont pas bien stables; quand le dissolvant, par évaporation, a presque complètement disparu, le résidu décompose les carbonates, rougit le tournesol et tend de plus en plus vers le sel acide dont la stabilité est plus grande.

Ces corps se présentent sous la forme d'une masse visqueuse ne supportant pas la distillation.

2º Amines aromatiques. — A os,50 $\left(\frac{M}{300}\right)$ d'acide tartrique, dissous dans un mélange d'alcool et d'eau à 50 pour 100, on ajoute les quantités d'amines aromatiques, en

⁽¹⁾ Nous pouvons répondre de 4', grâce à un dispositif spécial qui permet d'obtenir un éclairage intense en lumière jaune.

⁽²⁾ TCHUGAEFF, D. ch. G., t. XXXI, p. 360, 1775 et 2451. — J. MINGUIN et Gr. DE BOLLEMONT, Comptes rendus, t. CXXXVI, p. 238.

vue de former les sels acides et les sels neutres. On complète à 25cm² et l'on observe avec un tube de 20cm² à la température de 15c.

Acide tartrique seul : os, 50
$$\left(\frac{M}{300}\right)$$
.... $\alpha = 0^{\circ} 26'$

Toluidines

Avec addition de :

Aniline.			Ortho.	Méta.	Para.		
$\left(\frac{M}{300}\right)$ o,31 sel acide $\alpha = 1$.	o' $\left(\frac{M}{3oo}\right)$	o, 35 sel acide	$\alpha = 0.50'$.	$\alpha = 1.0$	$\alpha = 1$. 4		
$\left(\frac{2 \text{ M}}{300}\right)$ 0,62 sel neutre. $\alpha = 1$.	$ \begin{pmatrix} \frac{2 M}{300} \end{pmatrix} $	0,71 sel neutre.	α=1. 4	$\alpha = 1.14$	$\alpha = 1.25$		
$\left(\frac{8 \text{ M}}{300}\right)$ 2,48 (excès) $\alpha = 1$.	\/	3,56 (excès)					
$\left(\frac{20 \text{ M}}{300}\right)$ 6,2 $\alpha = 1$.	$ \left(\frac{20 \text{ M}}{300}\right) $	7,13	a=1.36	$\alpha = 1.56$	insoluble		
$\left(\frac{4o\mathrm{M}}{3oo}\right)$ 12,4 $\alpha = \tau$.	$48 \qquad \left(\frac{40 \text{ M}}{300}\right)$	10,69	$\alpha = 1.38$	$\alpha = 1.54$			

Alcool à 95°. Acide tartrique seul : 05,50 $\left(\frac{M}{300}\right)$ $\alpha = 0^{\circ} 16'$

Avec addition de:

Monométhylaniline.	Diméthylaniline.
$\left(\frac{M}{300}\right)$ o, 35 sel acide $\alpha = 0.20'$	$\left(\frac{M}{300}\right)$ o,40 sel acide $\alpha = 0.22$
$\left(\frac{2 \text{ M}}{300}\right)$ 0,71 sel neutre. $\alpha = 0.30$	$\left(\frac{2 \text{ M}}{300}\right)$ 0,80 sel neutre. $\alpha = 0.22$
$\left(\frac{8 \text{ M}}{300}\right)$ 2,85 (excès) $\alpha = 0.42$	$\left(\frac{10 \text{ M}}{300}\right)$ 4,03 (excès) $\alpha = 0.36$
$\left(\frac{20 \mathrm{M}}{300}\right) 7,13 \qquad \alpha = 1. 0$	$(\frac{20 \text{ M}}{300})$ 8,06 $\alpha = 0.44$
$\left(\frac{40 \mathrm{M}}{300}\right) 14,26.\ldots \qquad \alpha = 1.4$	$\left(\frac{40\mathrm{M}}{300}\right) 16, 12 \dots \alpha = 0.46$

Diéthylaniline.

$\left(\frac{M}{300}\right)$	o,49 sel acide	$\alpha = 0.42$
$\left(\frac{2}{300}\right)$	o,99 sel neutre	$\alpha = 0.52$
$\left(\frac{10 \text{ M}}{300}\right)$	4,96 (excès)	$\alpha = 1.30$
$\left(\frac{20\text{M}}{300}\right)$	9,93	$\alpha = 1.43$
	14,90	

Nous voyons que le pouvoir rotatoire augmente graduellement, quand, à partir du sel acide, on introduit des quantités croissantes de bases; puis, à un moment donné, la déviation devient constante, c'est-à-dire que le sel acide qui se forme au début est de moins en moins dissocié, pour ne plus l'être à un moment donné. Si nous mettons en conflit de l'acide tartrique et différentes bases aromatiques pour former les sels neutres, nous remarquons que le corps qui se dépose est identique au sel acide. Points de fusion, dosages d'azote, analyses complètes nous permettent de dire : il ne se forme pas de sels neutres.

De plus, si l'on agite avec de l'éther la solution où devait se former le sel neutre, on recueille de la base non combinée.

Ces sels acides se présentent sous la forme de cristaux bien nets qui se décomposent en fondant.

Points de fusion. — Tartrate acide d'aniline 172°. Tartrate acide de métatoluidine 149°. Tartrate acide de paratoluidine 182°. Tartrate acide d'orthotoluidine 154°. Tartrate acide de monométhylaniline 92°. Tartrate acide d'α-naphtylamine 172°.

Le tartrate acide d'aniline dans le vide perd de l'aniline à partir de 100°-110°.

Les autres tartratés acides se conduisent de la même facon.

Ces sels, agités avec une solution froide de potasse, abandonnent immédiatement la base et l'on retrouve du tartrate de potasse.

CHIMIE ORGANIQUE. — Préparation des acides azoiques o-carboxylés.

Note de MM. P. Freundler et Sevestre, présentée par M. A. Haller.

L'étude des dérivés c-oxyindazyliques (') nécessitant la mise en réaction d'une quantité assez considérable d'acides azorques o-carboxylés, nous avons dû chercher à obtenir ces derniers avec un meilleur rendement que celui que fournit la condensation du nitrosobenzène avec les acides anthraniliques m-substitués (2).

Le problème a été résolu d'une façon assez satisfaisante en effectuant la condensation en sens inverse, c'est-à-dire en faisant réagir les amines aromatiques primaires sur les acides o-nitrosés; ces derniers sont, en effet, bien plus stables que le nitrosobenzène, et ils ne subissent que partielle-

⁽¹⁾ Comptes rendus, t. CXLII, p. 1153.

⁽²⁾ Comptes rendus, t. CXLIII, p. 909.

ment la transformation en acides amino-phénoliques sous l'influence des agents de condensation.

Ainsi, l'acide o-nitrosobenzoïque et la p-chloraniline fournissent, avec un rendement de 60 pour 100, de l'acide p-chlorobenzène-azo-o-benzoïque :

(4) Cl C6 H4 Az H2 + O Az, C6 H4, CO2 H(2) = H2 O + (4) Cl. C6 H4, Az = Az, C6 H4, CO2 H.

La réaction inverse ne donne qu'un rendement de 15 pour 100 environ.

Pour effectuer la condensation, on chauffe l'acide o-nitrosobenzoïque (34g) avec de l'acide acétique (150°m³) au bain-marie, puis on fait couler d'un seul coup une dissolution de p-chloraniline (30g) dans le même solvant (50g), et l'on continue à chauffer pendant quelques heures jusqu'à dissolution totale de l'acide nitrosé. L'acide azoïque, qui cristallise en partie par refroidissement, est purifié simplement par dissolution dans du carbonate de soude, traitement au noir animal, reprécipitation par l'acide chlorhydrique et cristallisation dans l'alcool bouillant. Il se présente sous la forme d'aiguilles orangées, fusibles à 167°-168°, très peu solubles dans l'alcool et l'éther à froid.

La même méthode nous a permis de préparer l'acide benzène-azo-o-benzoïque déjà connu (aniline et acide o-nitrosobenzoïque), l'acide p-toluène-azo-m-toluique, en gros prismes rouges, fusibles à 122°,5, solubles dans le benzène, l'alcool et l'éther (p-toluidine et acide o-nitroso-m-toluique), l'acide p-toluène-azo-m-chloro-o-benzoïque (p-toluidine et acide chloro-5-nitroso-2-benzoïque) en paillettes orangées, fusibles à 159°-160°, peu solubles dans l'alcool et l'éther à froid, et l'acide p-toluène-azo-benzoïque déjà connu (p-toluidine et acide nitrosobenzoïque).

L'obtention des acides o-nitrosés nécessaires à ces condensations n'a pas été très facile, sauf dans le cas de l'acide o-nitrosobenzoïque qui a été préparé par la méthode de Ciamician (¹), en partant de l'aldéhyde o-nitrobenzoïque. Cette méthode n'est pas applicable aux acides chlorés ou méthylés en 5, à cause de la difficulté qu'on éprouve à se procurer les aldéhydes nitrées correspondantes.

Après divers essais infructueux, nous sommes arrivés au résultat cherché en appliquant aux acides aminés la méthode que Bæyer a utilisée pour transformer l'aniline en nitrosobenzène, c'est-à-dire l'oxydation par le réactif de Caro. Cette méthode a l'avantage de fournir un produit parfaitement pur et exempt de dérivé nitré, ce qui n'a pas lieu dans le cas du nitrosobenzène; cette différence d'action est à attribuer à la grande stabilité des acides nitrosés.

Le mode opératoire est sensiblement le même que celui adopté par Bæyer (2) :

⁽¹⁾ Atti dei Lincei, 5e série, t. XI, p. 277.

⁽²⁾ D. ch. G., t. XXXIII, p. 124.

à une solution titrée d'acide de Caro, provenant de 1448 de persulfate de potasse et renfermant environ 48 d'oxygène actif (titrage à l'iodure), on ajoute d'un seul coup une dissolution neutre de 278 d'acide amino-2-m-toluique dans du carbonate de potasse et l'on abandonne le tout à la température ordinaire pendant 48 heures. Pendant ce temps, la liqueur devient acide et un peu d'acide aminé inaltéré se dépose. On filtre, on sursature par l'acide chlorhydrique et l'on essore l'acide précipité après quelques heures. L'acide nitroso-m-toluique est ensuite purifié par cristallisation dans l'alcool méthylique; il se présente sous la forme de petits prismes jaunâtres, fusibles à 172°-173° (déc.). Le rendement est de 155; il reste en solution une certaine quantité d'acide aminé qui échappe à l'oxydation du fait que la liqueur devient acide.

La même méthode nous a fourni l'acide chloro-5-nitroso-2-benzoïque; celui-ci cristallise en paillettes grisâtres, fusibles à 193° (déc.), très peu solubles dans les solvants organiques froids.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur la théorie de la préparation de la monométhylamine par les solutions d'acétamide bromé. Note de M. Maurice François, présentée par M. H. Le Chatelier.

Hofmann a interprété la formation de la monométhylamine dans l'action de la potasse sur l'acétamide bromé vers 70°, par l'équation

$$CH^3 - CO - AzHBr + NaOH = NaBr + CO^2 + CH^3 - AzH^2$$

et il a admis que la réaction se passe en deux phases : du cyanate de méthyle est produit d'abord par perte de HBr; il est ensuite transformé en méthylamine par la potasse.

Quelques faits que je vais exposer permettent de considérer les solutions d'acétamide bromé comme des solutions d'hypobromite et la réaction qui donne naissance à la monométhylamine comme un simple phénomène d'oxydation, transformant le groupe CO de l'acétamide en CO² qui s'élimine. L'équation peut alors être représentée simplement par

$$CH^{3} - CO - AzH^{2} + O = CH^{3} - AzH^{2} + CO^{2}$$
.

Je tiens essentiellement à laisser de côté dans cette discussion la constitution de l'acétamide bromé cristallisé, et à ne parler que des solutions. En effet, dans la pratique de la méthode d'Hofmann pour la préparation de la monométhylamine et des amines, on n'emploie pas de l'acétamide bromé cristallisé et isolé, mais une solution susceptible au plus d'en déposer par refroidissement. Il n'est pas inutile de rappeler ici que l'acétamide se dissout dans le brome sans dégagement d'acide bromhydrique, que, dès lors, les deux corps ne réagissent pas par simple contact et que la solution d'acétamide bromé ne se produit que lorsqu'on ajoute une solution de potasse, c'est-à-dire dans une réaction semblable à celle qui produit les hypobromites.

1º Solution d'acétamide bromé d'Hofmann. — On pèse exactement dans une fiole conique 5º,9 (\frac{1}{10}\) de mol.) d'acétamide pur, on y ajoute 16º de brome (\frac{1}{10}\) de mol.) pesés très exactement. Après 15 minutes environ, l'acétamide s'est dissous dans le brome; on verse alors lentement et en agitant 5º,6 de potasse, sous forme de 56ºm² de solution titrée à 10 pour 100. En un mot, on prépare scrupuleusement la solution d'acétamide bromé qui sert d'ordinaire de base à la préparation de la monométhylamine et qui, refroidie, déposerait des cristaux d'acétamide bromé brut. Le volume de la solution obtenue est de 68ºm².

Cette solution a l'aspect et l'odeur des solutions d'hypobromite de soude; elle en a les propriétés oxydantes.

Sans l'étendre d'eau, on y dose le brome actif comme on titre le brome actif d'un hypobromite et par les mêmes moyens. Pour cela, il suffit de savoir que 10^{cm³} de liqueur arsénieuse de Gay-Lussac sont oxydés par o^g, 07143 de brome libre. On s'apercoit vite que la solution d'acétamide bromé oxyde des quantités énormes de liqueur de Gay-Lussac. Ne voulant pas étendre la liqueur à étudier, on opère en présence de sulfate d'indigo sur 200^{cm³} de liqueur de Gay-Lussac; on trouve qu'il faut 6^{cm³}, 2 de la solution d'acétamide bromé pour amener la décoloration en présence de 200^{cm³} de liqueur de Gay-Lussac, ce qui indique pour la totalité de la liqueur 15^g, 66 de brome actif.

En employant la liqueur de Penot, c'est-à-dire en opérant en milieu alcalin, on trouve, pour la totalité de la liqueur, 15g, 83 de brome actif.

Enfin, en se servant à la place de liqueurs arsénieuses d'une solution titrée de chlorhydrate d'aniline (¹), c'est-à-dire en opérant en milieu neutre, on trouve 15^g, 70 de brome actif.

Or, le brome actif dosé par les liqueurs arsénieuses est, soit du brome libre, soit du brome à l'état d'hypobromite. Comme la solution étudiée est jaune pâle, que, manifestement, elle ne contient pas de brome libre, il faut nécessairement que tout le brome employé pour la préparer ait été transformé en hypobromite.

Peu importe d'ailleurs que l'acide hypobromeux formé soit fixé sur la potasse ou sur l'acétamide, comme il est plus probable; la solution contient 1^{mol} d'acide hypobromeux pour 1^{mol} d'acétamide, et, chauffée en présence

⁽¹⁾ Journal de Pharmacie et de Chimie, 6° série, t. IX, p. 521.

d'un alcali concentré, elle donne naissance dans une réaction très vive et explosive à de la méthylamine.

Cette réaction et sa nature explosive s'expliquent très bien si l'on admet, comme je l'ai fait au commencement de cette Note, que l'acide hypobromeux se détruit en oxydant le groupe CO de l'acétamide avec production d'anhydride carbonique. Cette conception n'empêche d'ailleurs, en aucune façon, d'admettre la formation intermédiaire du cyanate de méthyle.

L'expérience suivante prouve qu'elle n'est pas sans fondement; elle consiste à préparer de la monométhylamine par action à chaud de l'hypobromite de potasse sur l'acétamide.

On place dans un verre 168^{cm^3} de solution de potasse titrée à 10 pour 100 (165, 8 KOH = $\frac{3}{10}$ de mol.). On refroidit vers o° et l'on ajoute, en une dizaine de fois à 5 minutes d'intervalle, 165 de brome. Of obtient ainsi un hypobromite de potasse contenant un excès d'alcali, très pâle, tout à fait exempt de brome libre. D'autre part, on dissout 55, 9 d'acétamide dans 10^{cm^3} d'eau et l'on mesure 56^{cm^3} de solution de potasse à 30 pour 100 titrée (165, 8 KOH = $\frac{3}{10}$ de mol.).

On plonge la pointe effilée d'un appareil de Schlæsing dans une fiole garnie d'eau et l'on introduit très rapidement dans son ballon, successivement, la potasse à 30 pour 100, l'acétamide, puis l'hypobromite. On agite, on réunit le ballon au serpentin et on le chauffe aussitôt brusquement au moyen d'un bec Bunsen grand ouvert. Il se produit une réaction très vive; on abandonne 15 minutes, puis on distille comme dans un dosage d'ammoniaque.

Le liquide distillé est très alcalin; il précipite très abondamment par le réactif de Nessler en jaune pâle, caractère de la monométhylamine presque exempte d'ammoniaque. On l'agite pendant 1 heure avec 20% d'oxyde jaune de mercure en présence de soude et de carbonate de soude pour éliminer l'ammoniaque. On redistille le liquide après filtration et lavage de l'oxyde, et l'on recueille la base distillée dans l'acide chlorhydrique dilué. On évapore la solution chlorhydrique.

On obtient 5^g, 185 de chlorhydrate de monométhylamine pur, qu'on caractérise par son point de fusion, sa solubilité dans l'alcool absolu, etc. Le rendement théorique eût été 6^g, 75.

2º Solution d'acétamide bromé obtenue avec le carbonate de chaux. — Cette solution, dont la préparation a été décrite précédemment ('), est de même nature que la solution d'acétamide bromé d'Hofmann et sert aux mêmes usages. Elle en diffère toutefois en ce qu'elle est rouge et contient une certaine quantité de brome libre.

Si l'on prépare avec soin cette solution au moyen de 5^g, 9 d'acétamide,

⁽¹⁾ Comptes rendus, t. CXLVII, 1908, p. 680.

18^g de brome, 40^{cm} d'eau et de craie en excès, et qu'on la titre par les mêmes moyens que précédemment, on trouve 16^g, 2 de brome actif, tandis qu'elle contient 16^g, 4 de brome total.

L'infériorité de ces chiffres à la quantité de brome mise en œuvre est due à ce que l'anhydride carbonique dégagé pendant la réaction entraîne des quantités importantes de brome, surtout lorsqu'on opère sur de petites quantités.

Cette solution contient donc tout son brome à l'état d'hypobromite et de brome libre. Elle contient 1^{mol} d'acide hypobromeux pour 1^{mol} d'acétamide, et les conclusions sur la formation de la monométhylamine sont les mêmes que pour la solution d'Hofmann.

Conclusions. — Dans les solutions appelées solutions d'acétamide bromé qui servent à la préparation de la monométh¶lamine, il existe 1^{mol} d'acide hypobromeux pour 1^{mol} d'acétamide; le brome n'existe qu'à l'état d'acide hypobromeux et à l'état libre.

La formation de la monométhylamine par chauffage de ces solutions en présence d'un alcali concentré résulte d'une simple oxydation produite par l'acide hypobromeux dans certaines conditions de température et d'alcalinité.

CHIMIE. — Sur les matières humiques des charbons. Note de M. O. BOUDOUARD, présentée par M. Henry Le Chatelier.

L'oxydation des charbons à l'air a pour effet de donner naissance à des produits bruns, à caractère acide, solubles dans les alcalis, dont l'ensemble des propriétés rappelle celles des composés humiques; de plus, il semble y avoir une certaine relation entre le pouvoir cokéfiant d'un charbon et sa teneur en ces substances. Au cours de recherches sur la cokéfication des houilles, j'ai été conduit à étudier les matières humiques qu'on peut retirer des combustibles naturels; ces produits sont unis par des relations étroites de dérivation aux hydrates de carbone, et ils sont analogues à ceux qu'on obtient en faisant agir à chaud les acides sur les alcools polyatomiques, sur les sucres. D'après Stein, l'ulmine et l'acide ulmique auraient la même composition C²¹H¹⁸O⁹. Mulder, au contraire, distingue les produits bruns (humine C³⁰H²⁰O¹⁵ et acide humique C⁴⁰H²⁴O¹²) et les produits noirs (ulmine C¹⁰H³²O¹¹ et acide ulmique C⁴⁰H²⁸O¹²). Malaguti propose la formule C⁴²H¹²O⁰. Berthelot et André donnent la formule C⁴⁸H⁴⁴O⁰ et

Composition centésimale,

admettent l'existence d'un hydrate C¹⁸H¹⁶O⁷; on aurait toujours affaire à un mélange d'anhydride et d'acide partiellement dissocié, et l'anhydride humique participerait à la fois des anhydrides acides et des anhydrides alcooliques, étant à certains égards comparables aux lactones.

Pour obtenir l'acide humique contenu dans les charbons, il suffit de les traiter par une solution de potasse, à 5 pour 100 par exemple. La solution brune est ensuite précipitée par l'acide chlorhydrique en excès : l'acide humique est recueilli sur filtre, lavé et séché à 110°. Les expériences ont été faites sur diverses variétés de charbons : anthracite (I), Courrières \(\frac{1}{6} \) gras (II), charbon de forge belge (III) et d'origine inconnue (IV), Bruay \(\frac{3}{6} \) gras (V), houille d'origine inconnue (VI) et lignite (VII). A l'état naturel, les échantillons VI et VII seuls contiennent de l'acide humique dans les proportions respectives de 1 et 5 pour 100 environ. Après oxydation à 100°, on trouve des traces d'acide humique dans les charbons III et IV et des quantités assez grandes dans les échantillons V (5 pour 100) et VI (14 pour 100). Enfin, l'action de l'acide nitrique augmente considérablement la teneur en acide humique : 15 pour 100 dans III, 8 pour 100 dans IV, 40 pour 100 dans V, 50 pour 100 dans VI et 27 pour 100 dans VII; on en trouve des traces dans l'échantillon II.

Le Tableau ci-dessous donne les résultats analytiques relatifs aux matières humiques obtenues avec les divers charbons (toutes ces matières humiques retiennent une certaine quantité de cendres dont il a été tenu compte dans le calcul des analyses):

				cendres déduites.			
N°*.	Nature des charbons.	. Traitement subi.	Couleur.	G.	H.	· 0.	Cendres.
1.	Houille d'origine inconnue	{ naturelle, traitée par KOH } 5 pour 100 à froid }	brune	66,98	4,87	28,15	1,77
2.	Id	naturelle, traitée par KOH;	Id.	66,96	4,64	28,40	22,94
3.	Id	naturelle, traitée par KOH	Id.	57,13	4,80	38,07	3,24
4.	Lignite	(naturel, traité par KOH 5 p. 100) à froid	noire	66,ro	4,39	29,51	1,79
5.	Id	(épuisé par l'alcool, puis traité) par KOH 25 pour 100 à froid)	brune	58,23	4,94	36,83	2,96
6.	Id	épuisé par l'alcool, puis traité) par KOH 25 pour 100 à chaud)	Id.	64,06	4,70	31,24	»
7.	Bruay 3 gras	oxydé à 100°, traité par KOH) 5 pour 100 à froid	noire	57,52	3,51	38,97	0,90
8.	Houille d'origine inconnue	Id.	Id.	58,21	3,53	38,26	1,40
9.	Charbon de forge belge	(oxydé par NO3H, traité par) KOH 5 pour 100 à froid	Id.	57,85	3,32	38,83	0,72
10.	Id	Id.	Id.	58,52	3,50	37,98	0,68
11.	Charbon de forge origine in-						
	connue	. Id.	Id.	58,28	3,86	37,86	1,53
12.	Bruay 3/4 gras	. Id.	Id.	52,40		44,04	1,13
13.	Houille d'origine inconnue	Id.	Id.	56,76	,,,,,		3,39
14.	Lignite	Id. , ,	Id.	53,75	4,00	42,25	3,29

Si l'on examine ces résultats et si l'on réunit ensemble ceux qui sont sensiblement les mêmes, on peut former quatre groupes :

Composition moyenne.						
Groupes.	, N°s,	C.	H	0.	Formule approchée.	Auteurs.
a.	1-2-4-6	66,02	4,65	29,33	C18 H14 O6	Berthelot et André
b.	3-5	57,68	4,87	37,45	C18 H18 O9	Malaguti
c .	7-8-9-10-11-13.	57,86	3,60	38,54	C18 H14 O9	»
d.	12-14	53,08	3,78	43,14	$\mathrm{C}^{18}\mathrm{H}^{14}\mathrm{O}^{11}$	»

La matière humique des charbons oxydés artificiellement contient moins de carbone, moins d'hydrogène et plus d'oxygène que celle préexistant dans les charbons naturels. Le groupe a correspond à la formule Berthelot et André, le groupe b à la formule Malaguti; les groupes c et d dérivent facilement de la formule Berthelot et André par addition de 3^{at} ou 5^{at} d'oxygène.

MINÉRALOGIE. — Le porphyre rouge antique. Note de M. J. Couyar, présentée par M. A. Lacroix.

Le porphyre rouge antique était une des pierres les plus recherchées des Romains, à en juger par le nombre et la variété des objets que renferment les Musées et qui sont taillés dans cette roche. Peut-être même ne fut-il connu que d'eux seuls, car on ne possède actuellement aucun indice permettant d'en soupçonner l'emploi par les Grecs ou les Égyptiens.

Les gisements en furent longtemps perdus; Burton et Wilkinson les retrouvèrent au début du siècle dernier et, depuis cette époque, ils ont été fréquemment visités par des voyageurs européens, mais ils n'ont pas été l'objet d'une description approfondie. Je me suis proposé d'en faire l'étude pétrographique et géologique dans un travail dont cette Note condense les conclusions.

Les carrières sont au nombre d'une quinzaine. Elles se trouvent le long de l'Ouadi Abou Mâammel, dans les collines schisteuses qui s'adossent à la partie nord-ouest du G. Doukhan. Cet Ouadi se dirige au Nord et s'ouvre dans l'O. Oum Sidri. Il est d'un abord difficile; les caravanes romaines, venant de la vallée du Nil, y accédaient par l'O. Oum Sidri, après un long détour d'une journée de marche. Il est d'ailleurs possible de suivre leur route, jalonnée de travaux d'art, et semée de blocs de porphyre.

Les roches à la famille desquelles appartient le porphyre rouge antique sont

des andésites amphiboliques à hornblende, dont j'ai récemment indiqué la place au milieu de la série éruptive du G. Doukhan (¹). A l'état frais, la couleur du type le plus fréquent varie du noir verdâtre au noir d'ébène et sur la pâte sombre se détachent les sections blanches et géométriques des feldspaths. Ces roches se trouvent en necks au G. Doukhan; au G. Oum Sidri, leurs filons sont si nombreux, si variés dans leur direction, leur inclinaison et leur épaisseur, qu'ils pénétrent d'un réseau compliqué le schiste dans lequel ils s'élèvent. Un énorme dyke de granite, de nombreux filons de microgranites, de rhyolites et de diabases les traversent.

Ces andésites sont formées de phénocristaux et de microlites d'andésine et de hornblende; elles contiennent en outre beaucoup d'apatite et de fer oxydulé. L'andésine a une extinction maximum de 17° dans la zone de symétrie; elle est maclée suivant les lois de l'albite et du péricline; les microlites en sont allongés ou se présentent réunis en plages d'aspect spongieux.

La hornblende forme des cristaux automorphes à extinction maximum de 22°. Sa biréfringence maximum est d'environ 0,24; elle est fortement colorée en vert et polychroïque dans les tons suivants:

```
n_g...... yert n_m...... jaune sale n_p..... jaune påle
```

De plus, elle est manganésifère, ainsi que le montre l'analyse suivante :

```
Si O^2. Al<sup>2</sup> O^3. Fe<sup>2</sup> O^3. Fe O. Ti O^2. Mg O. Ca O. Mn O. K<sup>2</sup> O + Na<sup>2</sup> O. P. F. Total. 44,5 12,5 12,2 4,0 1,5 11,1 0,5 0,4 3,9 0,5 100,1
```

La roche se rencontre rarement à l'état frais, et le *porphyre rouge* n'est autre chose qu'un facies d'altération de cette andésite; il en a d'ailleurs, à peu de chose près, la même composition chimique, comme l'indique la comparaison de leurs analyses:

```
Si O<sup>2</sup>. Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. FeO. Ti O<sup>2</sup>. MgO. CaO. MnO. Na<sup>2</sup>O. K<sup>2</sup>O. P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>. P. F. Total. Andésite. 64,3 16,4 1,85 2,5 0,45 3,0 4,7 tr. 4,3 2,0 n.d. 0,6 100,1 P. rouge. 64,4 16,1 3,5 1,0 0,65 2,7 5,0 tr. 4,2 1,6 n.d. 1,1 100,25
```

Le porphyre rouge se trouve au centre des necks d'andésite, à l'endroit où cette roche, plus cristalline, offre moins de résistance à l'altération; aussi passe-t-il insen-

⁽¹⁾ Comptes rendus, t. CXLVII, 1908, p. 867.

siblement au porphyre noir, la zone intermédiaire étant un porphyre violacé également bien connu des archéologues.

Sa composition minéralogique est celle des andésites; mais, par oxydation, l'apatite, qui est ferrifère, s'est colorée en brun; la décomposition simultanée de la hornblende manganésifère et du feldspath y a introduit une grande quantité d'épidote manganésifère (withamite) qui épigénisent partiellement les phénocristaux d'andésine et leur communique une coloration rose pâle. Il n'est resté de la hornblende qu'un squelette ferrugineux qui a conservé la forme du cristal disparu. La pâte doit uniquement sa teinte lie-de-vin à l'hématite dont elle est imprégnée et qui résulte en partie de la transformation de la magnétite. Si, en effet, on l'examine au microscope et à la lumière réfléchie, on la voit remplie d'un pigment rouge d'hématite qui, au milieu de ses flocons, conserve parfois encore des parcelles non décomposées de fer oxydulé. Sous l'action de la chaleur, le pigment revient à l'état de fer oxydulé, ce qui explique pourquoi la roche devient noire par calcination, contrairement à ce que dit Delesse à ce sujet. Il faut signaler enfin quelques autres minéraux secondaires : damourite, actinote, biotite.

Les brèches rouges, qui ont servi aux anciens à faire tant de colonnes et de vases, proviennent de deux grandes carrières, voisines l'une de l'autre, et situées à l'ouest de l'O. Abou Mâammel, au sommet d'une montagne d'environ 1500^m d'altitude. Elles forment la partie nord-ouest d'une bosse andésitique. Rutley les considère comme le résultat d'un écrasement dû à des actions dynamiques, mais elles me paraissent être des brèches ignées, car les fragments qui les constituent sont plus cristallins que la pâte qui les cimente et de plus ils sont partiellement résorbés par elle. La pâte présente les mêmes altérations que dans le porphyre rouge. Les fragments qu'elle englobe sont devenus blanchâtres par damouritisation; on y voit des phénocristaux allongés de hornblende non décomposée; aussi sont-ils dépourvus de withamite.

Ces brèches passent insensiblement, comme le porphyre rouge, à une roche de même structure, mais de couleur noire.

En résumé, le porphyre rouge n'est pas, comme on l'a cru jusqu'alors, une roche distincte, constituant un filon au milieu de pegmatites; c'est un facies d'altération d'une andésite amphibolique à hornblende, antérieure au granite, et s'élevant en necks au milieu des schistes. De plus, il doit sa coloration non pas à la withamite, mais à la grande quantité d'hématite qui l'imprègne intimement.

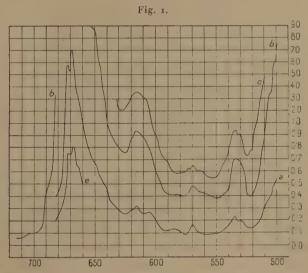
CHIMIE VÉGÉTALE. — Contrôle quantitatif des travaux sur la chlorophylle.

Note de M. V. Brdik, présentée par M. Armand Gautier.

Il était important d'introduire un contrôle quantitatif dans les travaux ayant pour objet l'isolement de la chlorophylle pure. Celle qu'on extrait des feuilles vertes par l'alcool contient beaucoup d'autres substances. Pour

s'en débarrasser on recourt d'ordinaire à divers procédés : méthode de Kraus (extraits alcooliques traités par l'éther pétrolique, le sulfure de carbone, le benzol, etc.); méthode de A. Gautier (absorption par le noir animal); méthode chromato-adsorbtive de Tswett.

Le contrôle de la purification de la chlorophylle peut être exécuté au moyen du spectrophotomètre de König-Martens. La solution benzolique de chlorophylle brute, obtenue par la méthode de Kraus, fut photométrée en concentration convenable dans diverses régions du spectre et l'on calcula les coefficients d'extinction (ε) des différentes longueurs de radiations $\varepsilon = \frac{\log \tan \alpha' - \log \tan \alpha''}{d}$. Les longueurs de radiation portées sur l'abscisse et les coefficients d'extinction sur l'ordonnée marquent, par les points d'intersection, la courbe du spectre d'absorption (voir fig. 1).



Courbes d'absorption de la chlorophylle en différentes solutions concentrées : $a = 1^{\text{cm}^3}$, $b = 3^{\text{cm}^3}$, $c = 4^{\text{cm}^3}$, $e = 0^{\text{cm}^3}$, $e = 0^{\text$

D'après la courbe ainsi construite on pourrait préciser peut-être l'échelle d'intensité des bandes I > II > IV > III. Quantitativement on a :

$$I: II: IV: III = 10:4:3:2.$$

On peut juger, grâce à ces courbes, dans quelles proportions les différents rayons de lumière agissent dans la photosynthèse. Elles indiquent aussi par leurs points culminants l'obscurcissement maximum des bandes caractéristiques d'absorption dans la partie visible du spectre (voir la figure

du spectrophotogramme): bande I sur $\lambda = 669$; II sur $\lambda = 615$; III sur $\lambda = 569$; IV sur $\lambda = 536$. Cette donnée est seule exacte.

Enfin on a trouvé que la solution de la chlorophylle étendue à un volume double et photométrée a donné des coefficients d'extinction moitié plus faibles dans ces points culminants de la courbe, etc.

On ne peut faire usage de cette règle ni pour les grandes différences de concentration, ni sur un point quelconque de la courbe, mais uniquement dans les points d'obscurcissement maximum des bandes d'absorption, en supposant que l'appareil (source de lumière, largeur de la fente, etc.), soit bien au point. Plus le coefficient d'extinction (ε) est élevé et plus le poids du résidu (r) du même volume des solutions comparées est abaissé, plus la préparation est riche en chlorophylle pure. La pureté relative est, par conséquent, exprimée par le rapport $P = \frac{\varepsilon}{r}$.

C'est par cette méthode qu'on peut contrôler la purification de la chlorophylle. Les préparations résultant de mes divers fractionnements furent dissoutes et délayées dans le benzol jusqu'à ce que la bande III ($\lambda=569$) fût encore observable au spectroscope de poche. On photométra toujours avec l'obscurcissement maximum de la bande II (ϵ II) et l'on évapora des volumes égaux des solutions; le résidu fut séché et pesé. La bande I convient très peu à des déductions photométriques exactes : la courbe dans la région de cette bande (I) monte et descend avec trop de raideur. La mesure de ϵ , courbe IV, est importante pour établir à quel point la chlorophylle a été altérée pendant les opérations; elle ne l'est pas pour contrôler la purcté relative. En résumé, plus on poursuit les opérations dans lesquelles une température un peu haute, la lumière et le contact de l'air sont intervenus, plus ϵ IV s'élève. Il faut donc attribuer cette bande (IV) à la chlorophylle altérée, comme A. Gautier l'a déjà montré depuis longtemps.

Pour contrôler les différentes opérations purificatives, on a fait les manipulations suivantes :

Des feuilles vertes furent plongées dans de l'éther pour enlever la cire de la surface; L'éther, coloré en vert, fut photométré; il donna l'expression de pureté relative suivante : $P = \frac{\varepsilon H}{r} = \frac{60.7}{3.02} = 20.09$. Les feuilles ainsi lavées et broyées furent mises à digérer dans l'alcool (avec addition d'un peu de carbonate de chaux). Les extraits chlorophylliens alcooliques furent agités avec le benzol. L'alcool, d'un aspect jaune, contenait encore un peu de chlorophylle : $P = \frac{\varepsilon H}{r} = \frac{12.9}{48.06875} = 0.26$. La couche benzolique fut délayée (1^{cm3}: 25^{cm3} de benzol) et photométrée : $P = \frac{\varepsilon H}{r} = \frac{31.1}{0.6336} = 49.08$.

Une autre partie de cette solution benzolique fut évaporée à 30°-40°; le résidu, lavé plusieurs fois à l'eau froide, redissous dans de l'alcool éthylique et agité de nouveau avec le benzol, fut photométré : $P = \frac{\varepsilon \Pi}{r} = \frac{117.5}{1.5759} = 74.55$.

On en déduit que la dernière préparation est de 50 pour 100 plus riche en chlorophylle pure que la première. Une petite partie de la dernière solution fut évaporée au bain-marie; le résidu dissous dans le benzol et photométré donna $P=\frac{\varepsilon H}{r}=\frac{44.8}{0.87804}=51,02.$

La purification ultérieure de la partie principale fut opérée comme suit : la solution benzolique fut évaporée à 30° et le résidu dissous dans de l'acétone. La solution fut évaporée (30°), dissoute dans le benzol et photométrée : $P = \frac{\varepsilon H}{r} = \frac{75}{1,2043} = 62,2$. Tandis que le rapport entre le coefficient d'extinction de la bande II à celui de la bande IV de la solution benzolique première était. $\frac{\varepsilon H}{\varepsilon IV} = \frac{31}{23} = \frac{1}{0.7}$, il était dans la dernière solution de $\frac{\varepsilon H}{\varepsilon IV} = \frac{30}{27} = \frac{1}{0.9}$.

L'intensité d'absorption de la bande IV s'élève donc avec l'altération de la chlorophylle, comme la photographie du spectre solaire dans la région violette l'a confirmé.

On voit, par le contrôle quantitatif ci-dessus, que l'agitation de solutions alcooliques de chlorophylle avec le benzol, l'évaporation à basse température et le lavage de la chlorophylle brute à l'eau froide sont opportuns, tandis que les opérations ultérieures, consistant en évaporations à des températures plus élevées et en redissolutions dans différents liquides, sont nuisibles. Peut-être trouvera-t-on que les $\lambda = 672$, 649, 640, 620, 605, 585, 574, 530 sont en relation avec différents pigments de la chlorophylle; on pourra alors adopter cette méthode pour ces divers pigments.

Qu'il me soit permis de remercier ici M. le professeur F.-F. Martens pour les renseignements qu'il m'a fournis.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Sur le mécanisme physiologique de la coloration des raisins rouges et de la coloration automnale des feuilles. Note de M. J. LABORDE, présentée par M. Guignard.

Dans une Note antérieure (†), j'ai montré que certaines matières tanniques, traitées par l'acide chlorhydrique à 2 pour 100 à l'autoclave à 120°,

⁽¹⁾ Sur l'origine de la matière colorante des raisins rouges et autres organes végétaux (Comptes rendus, juin 1908).

donnent une matière colorante rouge, tandis que d'autres ne se prêtent pas à cette réaction. Pour le premier cas, le tanin des différents organes de la vigne et surtout des pellicules des raisins fournit un exemple typique; pour le second cas, on peut citer le gallotanin pur.

Cependant, avec ce gallotanin, on peut obtenir aussi une magnifique couleur rouge dans des conditions différentes des précédentes et qui consistent à exposer au soleil une solution de tanin dans l'eau contenant de l'acide chlorhydrique et de l'aldéhyde formique.

L'allure de l'action varie un peu suivant la proportion des matières en présence ; je décrirai celle des trois formules suivantes :

	Pour 100cm3;			
	N° 1.	N° 2.	N° 3.	
Tanin	og, 5	os, 5	og, 2	
Acide chlorhydrique	20 ^{cm3}	30^{cm_3}	5^{cm^3}	
Formol (solution commerciale)	5cm ³	I cma .	O ^{cm3} , 2	

Premier cas. — Il se forme rapidement, par coagulation du tanin, un précipité abondant qui, au bout de quelques jours, est devenu d'un rouge violacé, tandis que le liquide est à peu près incolore.

Deuxième cas. — Le tanin se précipite partiellement et le rougissement est plus lent; au bout d'une semaine la coloration est très nette et va en s'accentuant par la suite, mais alors le liquide, qui est un peu coloré, dépose, sur les parois du verre, une pellicule adhérente de matière colorante absolument semblable à celle que donne la couleur du vin rouge sur les parois des bouteilles.

Troisième cas. — Le liquide reste limpide en se colorant peu à peu; l'intensité de la coloration peut atteindre la moitié de celle d'un vin rouge ordinaire et il y a encore dépôt de matière colorante sur le verre.

Dans tous les cas, le rougissement se produit aussi à l'obscurité, mais plus lentement; la lumière favorise donc le phénomène, comme elle favorise la coloration des raisins rouges. Le contact de l'air n'est pas, non plus, nécessaire; seulement, si la solution de tanin s'est fortement oxydée à l'air avant l'addition des deux réactifs, la nuance de la couleur est jaunâtre et non violacée.

Les pellicules et le précipité rouge insolubles dans l'eau chlorhydrique formolée sont solubles dans l'eau alcoolisée, qui prend une belle teinte rouge vineux. Cette couleur vire au bleu grisâtre par l'ammoniaque et au vert sale par la potasse ou la soude; clle s'oxyde à l'air en jaunissant et s'insolubilisant comme la couleur du vin rouge, mais beaucoup plus lentement que la couleur fournie par l'œnotanin attaqué par l'acide chlorhydrique à 120°. En somme, ces trois matières colorantes présentent entre elles de grandes analogies. L'œnotanin, précipité dans l'eau chlorhydrique formolée, rougit également, mais le précipité est complètement insoluble dans l'alcool comme la couleur du vin précipitée par les mêmes réactifs. Toutes les matières tanniques essayées ont donné une couleur rouge dans les mêmes conditions; cette transformation paraît donc générale pour les tanins.

L'action de l'acide chlorhydrique à 120° sur l'œnotanin est incontestablement une catalyse qui agit peut-être par hydrolyse comme dans la transformation du gallotanin en acide gallique, par exemple. C'est également une action catalytique qui s'exerce à froid sur un tanin quelconque mis en présence d'acide chlorhydrique et de formol, car aucun de ces deux corps ne prend part à la réaction, ainsi que le prouve leur dosage avant et après par des méthodes qui sont, comme on sait, très sensibles. Cependant, l'un et l'autre ne jouent pas un rôle équivalent, bien qu'ils ne puissent agir séparément; l'expérience montre, en effet, que l'aldéhyde a une influence au moins cinquante fois plus grande que celle de l'acide. Donc, cette action catalytique ressemble beaucoup à une action diastasique dans laquelle CH2O jouerait le rôle de la diastase, tandis que HCl rendrait simplement le milieu favorable à la réaction. Comme il est permis de supposer, d'après Bæyer, que l'aldéhyde formique est le premier produit de l'assimilation chlorophyllienne, on peut admettre ainsi que cette aldéhyde, ou mieux peut-être quelqu'un de ses produits de polymérisation, est l'agent de la transformation moléculaire du tanin dans les cellules végétales présentant des conditions de milieu convenables, ou la diastase qui donne naissance à la matière colcrante rouge.

Les conditions de milieu sont, comme l'a montré Duclaux, prépondérantes dans les actions diastasiques, et une diastase, quoique présente, peut très bien rester inactive si les conditions spéciales de milieu ne sont pas réalisées.

C'est ce qui permet d'expliquer notamment : 1° la formation ou l'absence de couleur rouge chez certains fruits d'espèces voisines : exemple, les raisins rouges et blancs; 2° l'apparition ou l'absence de la couleur rouge automnale des feuilles de certains végétaux d'espèces voisines aussi : exemple, le chêne d'Amérique et le chêne de nos pays; 3° la coloration rouge que prennent, à une époque quelconque, des végétaux entiers ou quelques-unes de leurs parties seulement lorsqu'ils subissent des lésions accidentelles qui modifient les conditions physiologiques de la nutrition des cellules.

En somme, ce travail confirme la relation directe que j'avais déjà indiquée, et qui existe entre les tanins si répandus dans les végétaux et le développement des pigments rouges de nature tannoïde; il tend à éclairer, en outre, le mécanisme du phénomène en l'assimilant à une action diastasique qui donne naissance à une matière colorante rouge dérivant, sans doute, d'un noyau chromogène de nature phénolique que posséderaient tous les tanius.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — Étude physiologique de quelques alcaloïdes de la Ciguë (Conium maculatum). Note de MM. J.-M. Albahary et K. Löffler, présentée par M. Armand Gautier.

Le principe actif essentiel du Conium maculatum (Ciguë) est la cicutine ou conicine-d. Les travaux de Ladenburg, de Hofmann et de leurs élèves ont établi que cette base est une 2-propylpipéridine. Mais la Ciguë contient toujours, à côté de la cicutine, encore d'autres alcaloïdes en quantité moindre. Ce sont : la conhydrine, découverte par Wertheim en 1856; Ladenburg et Adam trouvèrent quelque temps après la pseudoconhydrine; la méthylconicine et la γ -conicéine furent isolées un peu plus tard.

La conhydrine et la pseudo-conhydrine sont, quant à leur constitution, des oxy-conicines. La première de ces bases, ainsi que l'a démontré un de nous (¹), est un dérivé de l'α-méthylpipécolylalkine

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ H^2C \\ H^2C \\ C - CH^2 - CH \cdot OH - CH^3 \end{array}$$

La constitution de la pseudo-conhydrine n'a pas été encore déterminée, mais cette base doit évidemment contenir l'hydroxyle dans la chaîne latérale, car Willstätter (²) obtint, par son oxydation, l'acide α-pipécolinique.

Par la déshydratation de la conhydrine, il se fait une base lévogyre non saturée, la β-conicéine qui fond à 41° C. et qui doit être considérée comme une α-allylpipéridine, car elle est identique à l'allylpipéridine lévogyre que Löffler et Friedreich (³) ont obtenue par la réduction de

⁽¹⁾ KARL LÖFFLER, Habilitationsschrift Univ. Breslau, 1907.

⁽²⁾ Ber. chem. Gesell., t. XXXIV, p. 3166.

⁽³⁾ Ber. chem. Gesell., 1908.

l'α-pipécolylméthylalkine. C'est la base

$$\begin{array}{c|c}
CH^2 \\
CH^2 \\
H \\
-CH = CH - CH^3.
\end{array}$$

La pseudo-conhydrine donne également, par l'élimination de 1^{mol} d'eau, une base non saturée qui est fortement dextrogyre, mais dont la constitution est différente de celle obtenue par la déshydratation de la conhydrine. Il s'ensuit que la pseudo-conhydrine ne peut être un isomère optique de la conhydrine, car dans ce cas les deux alcaloïdes devraient amener à la même conicéine non saturée

$$CH^2$$
 H^2C
 CH^2
 H
 $C - CH = CH \cdot CH^3$.

Il reste donc encore pour la pseudo-conhydrine, les constitutions possibles suivantes :

Il serait difficile de déterminer laquelle de ces formules revient à la pseudoconhydrine : si la chaîne latérale est droite, on obtiendrait la conicine par la substitution de l'hydroxyle par 1^{at} d'hydrogène, tandis que si cette chaîne est ramifiée il en résulterait une isopropylpipéridine.

On obtient la conicine-*l* par la réduction de l'α-allylpipéridine lévogyre qui dérive elle-même de la conhydrine.

La réduction de la base non saturée obtenue par déshydratation de la pseudo-conhydrine amène aussi à une base saturée dont la composition correspond à celle de la conicine, mais dont la constitution n'est pas encore déterminée.

L'étude chimique précédente est due surtout à l'un de nous (K. Löffler).

Il nous a paru intéressant d'examiner l'effet physiologique de ces substances et de comparer ensuite leurs réactions biologiques par rapport à leur constitution moléculaire.

Le chlorhydrate de conhydrine, injecté à un cobaye à la dose de 5^{mg} à 10^{mg} et même de 25^{mg} pour 100^g d'animal, ne produit aucun effet bien caractéristique; il faut arriver à 40^{mg} de cet alcaloïde pour produire une réaction physiologique mesurable. Nous voyons alors la température baisser de 1°, 1 °C. après 1 heure et le train postérieur tombe paralysé à ce moment. 1 heure et demie après l'injection, la température a diminué de 1°, 5 °C. et l'animal, pris de convulsion, tombe complètement paralysé, tandis que le thermomètre baisse toujours; 2 heures après le début de l'expérience, l'hypothermie atteint une différence de 2°, 9 °C. Après 50 minutes on voit la température remonter et la paralysie disparaître progressivement sans que l'animal ait manifesté les moindres symptômes d'asphyxie. Le lendemain, le cobaye paraît être en état normal et, après 8 jours, il continue à se bien porter.

Le chlorhydrate de *pseudo-conhydrine* produit un effet physiologique *absolument identique* à la dose de 40^{mg}, mais est moins toxique, car l'animal, tout en passant par le même degré d'hypothermie, n'est nullement paralysé et se remet à manger déjà

2 heures après l'injection.

Le chlorhydrate de β -conicéine est très toxique. Le cobaye, aussitôt après l'injection de 5^{mg} pour 100^g , est secoué par des tremblements généralisés; après 5 minutes, le train postérieur est paralysé; il y a émission d'urine. Après 9 minutes, on observe des convulsions avec symptômes manifestes d'asphyxie, et la mort survient rapidement (11 minutes) avec congestion du poumon et du foie.

Le sel de la pseudo-conicéine, à la dose de 15^{mg} pour 100^g, produit un effet tout à fait identique à 5^{mg} de β-conicéine; il est donc trois fois moins actif que son isomère.

Le sel de conicine-d est d'une toxicité moitié moins grande que le sel de β-conicéine, amenant la mort en 29 minutes avec 5^{mg} pour 100^g d'animal, accompagnée des mêmes effets toxiques.

Le sel de conicine-l est absolument semblable à son isomère dextrogyre quant à son effet physiologique, tandis que la conicine obtenue par la réduction de la pseudo-conhydrine et que nous désignerons en attendant sous le nom de pseudo-conicine ne provoque la mort qu'après 43 minutes, bien que les convulsions commencent, comme pour les isomères, exactement 23 minutes après l'injection.

Toutes les conicines provoquent une hyperthermie. Elle va jusqu'à 0°,7 C. pour la conicine-l.

Nous voyons donc que la stéréoisomérie des deux conicines ne comporte aucune différenciation des effets physiologiques.

Il résulte encore de nos expériences que la pseudo-conicine, tout en étant par ses caractères physiques identique à ses deux isomères, ne l'est plus au point de vue physiologique, et ce fait nous laisse entrevoir une différence de constitution entre cette base et ses isomères.

De l'action des deux conicéines nous pouvons conclure que la transformation d'un alcaloïde saturé en son isologue non saturé avec introduction d'une double liaison exalte l'effet physiologique; tandis que l'entrée d'un hydroxyle dans la molécule produit l'effet contraire, une atténuation très grande de la toxicité, qui, dans notre cas, s'accompagne d'un effet hypothermique très prononcé.

Des recherches ultérieures nous démontreront si ces phénomènes comportent une généralisation.

PHYSIOLOGIE. — Nouvelle contribution à l'étude du sérum des animaux éthyroïdés. Note de M. L. LAUNOY, présentée par M. Roux.

J'ai démontré dans une Note antérieure (') que chez un chien normal ou chez un chien complètement éthyroïdé depuis peu, mais n'ayant pas encore présenté de manifestations thyréoprives, l'injection de doses massives du sérum d'animaux de même espèce, complètement éthyroïdés depuis plusieurs jours, ne détermine pas de symptômes d'athyroïdie. Toutefois, dans le second cas on peut observer l'apparition d'attitudes catatoniques, immédiatement après l'injection; ces attitudes sont d'ailleurs de courte durée; dans les mêmes conditions, elles ne se produisent pas après injection de sérum d'animal sain.

J'ai pu me rendre également compte que l'injection sous-cutanée à doses progressivement croissantes de sérum de chien éthyroïdé, à des animaux jeunes ou adultes de même espèce, ne détermine aucun accident strumiprive aigu ni tardif, lorsque l'appareil thyro-parathyroïdien de l'animal en expérience est maintenu dans son intégrité.

Il n'en est pas de même quand les injections de sérum, répétées à courts intervalles, sont pratiquées par la voie sous-cutanée, à doses rapidement croissantes, sur des animaux jeunes (6 semaines à 2 mois) chez lesquels l'ablation partielle, unilatérale, de l'appareil thyro-parathyroïdien a été faite.

En elle-même l'ablation d'une glande et des glandules adjacentes ne cause pas de notable dommage aux animaux, et si par la suite ils restent chétifs, surtout les animaux femelles, il n'apparaît pas chez eux d'accidents aigus d'insuffisance parathyroïdienne.

Au contraire, lorsque chez des animaux ainsi préparés et complètement remis des suites immédiates (amaigrissement) de l'intervention, on procède

⁽¹⁾ Comptes rendus, t. CXLVII, 27 juillet 1908, p. 263.

tous les jours ou tous les deux jours à l'injection de sérum éthyroïdé, on peut voir s'établir des accidents très aigus. La symptomatologie de ces accidents cadre d'une façon frappante avec les phénomènes pathologiques qu'on est convenu d'interpréter, du point de vue expérimental, comme le résultat d'une insuffisance parathyroïdienne.

Ces accidents consistent en l'apparition de crises, quelquefois fréquentes surtout à la première période de l'état pathologique et dont le tableau est le suivant : la crise débute par de la parésie du train postérieur, l'animal tombe sur le flanc, les membres sont en extension, les muscles sont animés de secousses convulsives fibrillaires, le corps est souvent replié en pleurostotonos, on note de la dyspnée, l'animal pousse également parfois des cris excessivement aigus, prolongés. La crise dure une minute, quelquefois moins, au maximum une minute et demie.

Pendant la crise il n'y a pas d'émission d'urine, pas de salivation; la crise terminée l'animal se relève et récupère aussitôt l'apparence d'un animal bien portant.

Cependant j'ai noté la persistance de la contracture des fléchisseurs des doigts, particulièrement marquée aux membres antérieurs; une fois établie la contracture des fléchisseurs se maintient à l'état chronique alors même que l'animal s'est accoutumé aux injections de sérum et n'est plus sujet, sous leur influence, aux crises convulsives aiguës.

En dehors des crises on note également des contractures isolées des membres, du frémissement fibrillaire de certains groupes de muscles, des mouvements automatiques de grattage, de l'hyperesthésie plantaire, de la conjonctivite. Quelques-unes de ces manifestations rappellent le tableau clinique de l'épilepsie jacksonnienne.

J'ai actuellement deux cas excessivement nets d'animaux ayant présenté les symptômes que je viens de décrire :

Dans une expérience (chien N, &; 6250s; opéré le 19 mars et qui du 7 avril au 21 mai a reçu 571cm³ de sérum) les symptômes d'insuffisance parathyroïdienne ont débuté à la sixième injection, l'animal avait alors reçu en 8 jours et en 5 fois 108cm³ de sérum.

Dans une seconde expérience (chien R, Ö; 32708) les symptômes d'athyroïdie ont débuté plus tardivement, ils ont surtout consisté en contracture des fléchisseurs des doigts, en parésie du train postérieur, en hyperesthésie plantaire, en mouvements convulsifs localisés; je n'ai noté chez cet animal que de rares crises convulsives, jamais spontanées, mais pouvant apparaître à la suite d'un choc même léger et, d'une façon générale, à la suite d'une excitation périphérique inattendue.

Ces phénomènes peuvent-ils être interprétés comme résultant d'une action

toxique, spécifique, exercée par le sérum de chien éthyroïdé? Une telle conclusion, dans ce qu'elle a d'absolu, ne répondrait pas à l'enseignement de l'expérimentation.

En effet, chez un animal témoin (chien O 5, 6150°, de la même portée que le chien N) j'ai observé, une seule fois à la vérité, des phénomènes convulsifs aigus, à la suite d'injections répétées de sérum normal.

Ainsi, il se peut, mais ce n'est là qu'une hypothèse, que les phénomènes d'insuffisance parathyroïdienne, survenant dans les conditions que j'ai énumérées, soient uniquement la conséquence d'une mauvaise utilisation des matériaux azotés brusquement introduits, en grande quantité, dans un organisme jeune en état d'hypothyroïdisme anatomique permanent et d'hypothyroïdisme physiologique latent.

Cependant, il est impossible de ne pas reconnaître que le sérum de chien éthyroïdé exerce une action particulièrement efficace dans la genèse des phénomènes de tétanie parathyréoprive étudiés dans cette Note.

ZOOLOGIE. — Note sur une Carte indiquant la distribution océanographique des végétaux marins dans la région de Roscoff. Note de M. L. Joubin, présentée par M. Yves Delage.

Ayant étudié depuis plusieurs années la répartition des végétaux marins sur la côte nord du Finistère, aux environs de Roscoff, je suis parvenu à dresser une Carte précise et détaillée des diverses zones qu'ils occupent sur le littoral. Je me suis servi comme base topographique des Cartes hydrographiques de la Marine et j'ai adopté la nomenclature des zones biologiques établies par M. Pruvôt. L'un des préparateurs de la station de Roscoff, M. Danois, a bien voulu m'aider dans ce travail en allant faire des relevés sur divers points accessibles seulement en bateau.

La région représentée dans ma Carte se compose de deux parties très différentes : l'une, la pointe de Roscoff, fait une saillie rocheuse au Nord vers le large; elle se termine par l'île de Baz et elle est entourée d'un cordon d'innombrables écueils. Toute cette partie est très exposée aux grands vents et aux grosses mers. L'autre, au contraire, est une baie profonde servant d'estuaire à la Penzée ou rivière de Saint-Pol-de-Léon; elle est abritée, vaseuse, bordée de grandes plages coupées de rocher. Le contraste est frappant entre ces deux régions juxtaposées, aussi n'est-il pas étonnant de voir l'action de la mer y produire des effets variés. Les végétaux marins s'y

répartissent en zones qui, tout en occupant des niveaux constants par rapport à la hauteur des marées, se traduisent par des variations considérables de leur richesse et de leur composition, selon qu'ils sont exposés à des conditions océanographiques différentes. Il en résulte des aspects très divers de la végétation marine sur un espace relativement restreint.

Dans les basses mers des grandes marées on voit apparaître à sec la partie supérieure de la zone des Laminaires; on peut, par temps calme, les distinguer jusque sur les fonds de 15^m à 20^m pourvu que le sol soit rocheux, car ces Algues ne se trouvent jamais sur le sable. J'ai indiqué sur ma Carte, par une teinte plate, la partie de cette zone venant à sec et, par la même teinte en pointillé, celle qui est toujours immergée. Il est à noter qu'on rencontre accidentellement des Laminaires au-dessus de leur niveau normal dans de petites mares n'asséchant pas et abritées de la lumière. Cette zone des Laminaires est particulièrement développée sur toute la partie nord de la côte orientée vers le large; elle diminue à mesure qu'on pénètre dans la baie abritée et cesse complètement dès l'entrée de l'estuaire, même sur les roches bien disposées pour les supporter, en raison de la petite quantité d'eau douce et de la vase en suspension dans le chenal.

Au-dessus des Laminaires, on trouve une zone très nette formée par une Algue, Himanthalia lorea, qui les surmonte à peu près parallèlement, sur fond rocheux. Mais ces Algues résistant moins aux coups de mer disparaissent sur les points trop battus, de même qu'elles ne pénètrent pas dans l'estuaire. On les trouve dans les petites anses, derrière les écueils, où la mer est suffisamment agitée, surtout par les courants de marée, mais non sur les brisants. Leur répartition est donc plus restreinte que celle des Laminaires.

Au-dessus vient la zone des Fucus qui correspond au niveau moyen du balancement des marées; ces Algues ne vivent que sur la roche, mais elles n'y sont pas assez solidement fixées pour résister aux coups de mer; aussi cette zone est-elle presque complètement dénudée au nord de l'île de Baz et la roche sous-jacente dégarnie. C'est à peine si, dans les coins un peu protégés, on trouve de maigres touffes de Fucus. Au contraire, toute la partie de la côte protégée par l'île, sur la face abritée des écueils, sur la côte de l'estuaire, les Fucus prospèrent et couvrent les rochers. On les suit très loin sur les berges rocheuses de la Penzée jusqu'au point où la marée cesse de se faire sentir.

Au-dessus des Fucus se trouve une bande étroite, mais très nette et très constante, partout présente, sauf en quelques points par trop battus, composée exclusivement par Pelvetia canaliculata. Ces Algues sont placées assez haut pour ne pas être mouillées par la mer pendant les marées de morte eau; on suit le cordon qu'elles forment sur la roche, au-dessus des Fucus, sur toute la côte jusque dans la rivière.

Dans les points les plus battus et exposés aux grands vents du large, les *Pelvetia* manquent ainsi que les *Fucus*; on trouve alors à leur place des Lichens crépus, noirs, attachés solidement en plaques aux rochers; ce sont les *Lichina*. Ils couvrent de grandes plaques sur les écueils, sur le nord de l'île de Baz. De même que les *Pelvetia*, je les ai représentées par une teinte spéciale sur ma Carte.

Sur les plages alternant avec les rochers, les Algues sont remplacées par de grands

herbiers de Zostères, les uns sur fond vaseux dans l'estuaire de la Penzée où ils couvrent des surfaces immenses, correspondant au bas du niveau des Fucus et à celui tout entier des Laminaires; ils se prolongent assez loin au-dessous du zéro des marées; j'ai représenté par une teinte plate leur partie asséchante et par du pointillé leur partie immergée. Des herbiers analogues couvrent les plages de sable seulement au niveau des Laminaires. Les moindres cailloux isolés dans ces herbiers se couvrent de grosses touffes de Laminaria saccharina.

J'ai représenté sur ma Carte les gisements d'Ulves développés sur les points où se produisent des infiltrations d'eau douce, de *Chondrus crispus* exploités pour le commerce, de Lithothamnion exploités sous le nom de *Mærl* comme engrais.

J'espère que cette Carte détaillée et tout à fait nouvelle de la distribution océanographique des végétaux marins rendra service aux botanistes et zoologistes qui fréquentent la station biologique de Roscoff.

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — Études sur le cancer des Souris. Y a-t-il un rapport entre les différentes mutations connues chez les Souris et la réceptivité à la greffe? Note de MM. L. Cuénot et L. Mercier, présentée par M. A. Dastre.

Quand on greffe à des Souris une tumeur bien définie, telles que la tumeur B de l'Institut Pasteur ou la tumeur Jensen, de Copenhague, le pourcentage des réussites varie dans des limites très étendues. Il y a au moins deux modalités possibles de cette variation.

1º Si la tumeur provenant d'un laboratoire ou d'un pays déterminé est greffée à des Souris de pays plus ou moins éloignés, le nombre des réussites peut être nul, ou très faible par rapport à ce que donneraient des Souris élevées dans le laboratoire ou le pays d'origine. Il est bien connu, par exemple, que les Souris de Copenhague sont plus réceptives à la tumeur Jensen que les Souris de Berlin ou de Londres (Michaelis, Haaland, Bashford-Murray, Cramer, etc.). On peut se demander si cette résistance à la greffe est définitive, s'il y a des races géographiques plus ou moins réfractaires, ou si, au contraire, comme le pense Borrel, la résistance est temporaire et cesse par adaptation des cellules greffées aux nouvelles Souris porte-greffes.

2° Les Souris offreat de très nombreuses mutations qui ont été définies avec précision par l'un de nous (1), de sorte qu'il peut exister 128 races de Souris, différant l'une de

⁽¹⁾ L. CUENOT, L'hérédité de la pigmentation chez les Souris (5° Noté) (Arch. zool. expér., 4° série, t. VI, 1907; Notes et Revue, p. 1).

l'autre par au moins un déterminant du plasma germinatif (par exemple, Souris grise sauvage, Souris blanche, noire, jaune, valseuse ou à marche normale, panachée ou à robe uniforme, à yeux noirs ou à yeux rouges, etc.). La majorité des auteurs (Michaelis, L. Loeb, etc.) pensent qu'il y a une relation entre la réussite des greffes et les races; certaines d'entre elles seraient réfractaires d'une façon absolue ou relative; nous citerons par exemple l'opinion de Bridré qui a étudié tout récemment la tumeur B dans le laboratoire de Borrel: « ... la race des Souris a une grande importance: les Souris grises donnent une proportion de succès très inférieure à celle qui est fournie par les Souris blanches; et le passage chez les Souris grises atténue la virulence de la tumeur pour les Souris blanches ».

Disposant d'une collection presque complète des races possibles de Souris, nous avons cherché à résoudre ces divers problèmes : M. Borrel a eu la grande amabilité de nous envoyer de l'Institut Pasteur deux Souris blanches portant chacune une greffe bien développée de tumeur B (adéno-carcinome à cellules cylindriques).

Avec l'une de ces tumeurs, nous inoculons 12 Souris de races variées : 2 gresses seulement prennent (sur une Souris grise et sur une jaune à yeux rouges), ce qui donne 16,6 pour 100 de réussites, alors que Bridré a obtenu à l'Institut Pasteur, avec la même tumeur, mais sur Souris blanches, jusqu'à 100 pour 100 de succès.

L'une des porte-greffes (Souris jaune à yeux rouges) est tuée 70 jours après l'inoculation (tumeur du volume d'une noix qui ne pousse bien que depuis 1 mois); des fragments de la tumeur sont inoculés à 30 Souris, d'àge comparable aux premières et également de races variées. Nous avons obtenu cette fois 60 pour 100 de réussites et la poussée des greffes a été bien plus rapide; 1 mois après l'inoculation, les tumeurs étaient déjà grosses comme des noix. D'autres séries nous ont donné un pourcentage de 65 et 68 pour 100; il est bien probable que ce niveau se maintiendra désormais.

Il y a donc, entre les Souris de Paris et de Nancy, une différence qui se traduit au début par une réceptivité différente et par la lenteur de la poussée; cette différence s'efface rapidement, c'est-à-dire qu'il y a acclimatement de la tumeur à l'organisme nouveau, comme le dit très justement Borrel. La variation de réceptivité est-elle en rapport avec les diverses mutations des Souris, ou est-elle liée à quelque chose d'invisible, qui ne peut être qu'une influence générale du milieu? Nos expériences répondent d'une façon concluante par la négative quant à la première question : nous avons pratiqué les greffes d'une façon systématique sur toutes les races de Souris que nous possédions, et aucune d'elles ne s'est montré réfractaire, ni d'une façon absolue, ni d'une façon relative. Il y a eu des réussites chez

toutes. Voici la liste des mutations essayées (entre parenthèses est indiquée la formule héréditaire de la race, c'est-à-dire la liste de ses déterminants; pour explications sur ce point spécial, voir la Note de Cuénot citée plus haut):

Grise à ventre blanc Noire Jaune	(CG'MF) (CNMF)	Golden agouti Golden agouti à ventre blanc Chocolat	(CG'MD)
Fauve yeux rouges Fauve yeux rouges,	(CGEF)	Gris perle	
ventre blanc	(CG'EF)	Albinos variées	

Ajoutons encore à cette liste que la mutation panachure (P), superposée aux diverses mutations de couleur, n'a pas plus d'effet que celles-ci sur la réussite des greffes.

Donc, le faible pourcentage de la série du début n'est pas dù au transport de la tumeur B d'une Souris blanche sur des Souris colorées; il tient à une différence invisible, qui existe entre les Souris de Paris et de Nancy. L'idée la plus naturelle est de penser que c'est le résultat du régime alimentaire, qui varie suivant les laboratoires; mais il est bien possible que ce soit quelque chose de plus complexe.

Quant à l'adaptation rapide de la tumeur B de Paris à une nouvelle race géographique (Nancy), c'est un phénomène qui se passe évidemment dans les cellules cancéreuses elles-mêmes; nous nous proposons de rechercher plus tard si ce changement dans leur chimisme ne s'accompagne pas de modifications morphologiques.

EMBRYOGÉNIE. — Sur le bourgeonnement expérimental et spécialement la production d'une tête supplémentaire chez Saccocirrus. Note de M. Aug. Michel, présentée par M. Henneguy.

Au cours de recherches effectuées à la Station zoologique de Naples sur le bourgeonnement chez les Annélides, j'ai été à même de faire quelques observations sur une Archiannélide, Saccocirrus papillocercus.

Dans les conditions défavorables de l'élevage estival, la plupart des animaux de cette espèce meurent bientôt par l'envahissement d'une gangrène qui débute surtout par des boursoufflures du corps et de l'intestin. Mais, dans deux cas, ces boursoufflures ontau contraire conduit, en s'accroissant. à des bourgeons latéraux, qui ont atteint en longueur à peu près la largeur du corps, soit chez ces individus petits de millimètre, taille presque de même ordre que l'extrémité normale, d'où des formes bifurquées du corps avec l'intestin. Dans l'un des cas, au bout de quelques jours, le bourgeon encore court présente à son extrémité deux prolongements étalés à droite et à gauche, et bientôt au milieu apparaissent deux yeux, sous forme de petits points noirs et de mieux en mieux caractérisés; cette partie médiane devient saillante en lobe céphalique, et les prolongements, plus allongés et manifestant des mouvements d'abaissement brusque de chaque côté, se font reconnaître pour des antennes; sur le corps du bourgeon agrandi, par l'apparition de plis ventraux et leur extension sur les flancs, se dessinent six anneaux. Mais, au bout de deux semaines, une régression régulatrice s'esquisse par la diminution des antennes; l'animal est alors fixé et son étude par coupes permet de préciser l'état de ce bourgeon : la métamérisation, d'avancement égal, n'est guère encore indiquée que par les inflexions de la paroi; l'intestin cilié s'étend jusqu'au bout; néanmoins, je n'ai pas pu y découvrir d'orifice buccal, mais seulement un très petit enfoncement aveugle de la paroi qui représente peut-être un début de stomodæum; le mésoderme pénètre dans le lobe céphalique et s'y prolonge de chaque côté vers la base de l'antenne correspondante; une ébauche nerveuse se reconnaît dans l'épiderme ventral, avec une substance ponctuée profonde; cette substance se montre aussi à l'épiderme du lobe céphalique, mais elle ne paraît pas encore reliée à la précédente; pas encore d'ébauches de néphridies ou de bulbes sétigères. Dans l'autre cas, la nouvelle formation, qui paraît être plus qu'une simple saillie d'après sa longueur, sa forme acuminée et la manifestation de quelques mouvements propres, n'a pas développé d'appendices permettant de reconnaître une tête ou une queue.

Quelques individus ayant réussi à s'acclimater, même après mutilation, ont pu reformer la queue après sectionnement, et même renouveler une seconde fois cette régénération provoquée. Sur ce bourgeonnement caudal, je me bornerai actuellement à quelques indications de morphologie externe. Quelques jours après la section, le pygidium est reconstitué avec sa fourche adhésive; puis, devant lui, commence à se dessiner une métamérisation et, une semaine environ après l'opération, quelques anneaux nouveaux deviennent distincts à la partie antérieure du régénérat. Pour l'aspect extérieur de la régénération caudale, c'est en somme chez cette Archiannélide le type bien connu chez les Annélides proprement dites.

GÉOLOGIE. — Sur l'âge des minerais de fer de la forêt de Lorges (Côtes-du-Nord). Note de M. F. Kerforne, présentée par M. A. Lacroix.

La région située entre les massifs granitiques de Quintin et de Plœuc, que recouvre dans sa plus grande étendue la forêt de Lorges, est occupée par le Précambrien, le Dévonien et le Carboniférien. D'après l'hypothèse adoptée pour la Carte géologique, le Dévonien reposcrait en transgression sur le Précambrien, mais le contact a lieu nettement par faille et le Grès blanc à Orthis Monnieri Rou. vient au Nord en contact direct avec celui-ci. Quant au Carboniférien, il paraît, à moins de failles multiples que l'état des affleurements ne permet pas de constater, reposer en discordance sur le Dévonien plissé et arasé. A l'exception du lambeau de schistes fossilifères du Bodéo, on n'a pu distinguer sur la Carte les différents termes du Dévonien, et même M. Barrois (¹) a admis la présence dans ce complexe d'étages plus anciens, étant donnée la présence de certains minerais de fer (le Pas, Bas Vallon), qui lui ont paru appartenir à un autre niveau.

L'étude que je viens de faire de cette région m'a permis de préciser certains niveaux et de rapporter au Dévonien inférieur tous les minerais de fer qui s'y trouvent, y compris ceux du Pas et de Bas Vallon.

Le Dévonien est formé des schistes et quartzites inférieurs, du grès blanc à O. Monnieri (le Pas, Bosse de la Hutte) et de schistes coblenciens ou plus récents (le Bodéo). Les schistes et quartzites ont le facies bien connu de la région classique de la rade de Brest. A leur partie supérieure ils présentent ordinairement une modification importante : ils sont constitués par des schistes noirs, argileux, tendres et traçant, ressemblant aux Ampélites du Gothlandien, surtout lorsqu'ils sont altérés, et le résultat ultime de leur altération est souvent aussi une argile noirâtre et même blanche; ils contiennent de rares petits bancs quartziteux noirs; aux abords du granite, ils se chargent de chiastolite. C'est dans ces schistes que se trouvent intercalées le plus souvent les couches de minerai de fer, en particulier dans le nord de la région (le Pas, Bas Vallon); au Sud, au contraire (la Butte-Rouge, près Uzel), elles sont dans des schistes et quartzites typiques et ont pour mur des schistes et pour toit de gros bancs quartziteux. Le grès blanc dévonien fossilifère repose sur les schistes ampéliteux à couches de minerai. J'ai trouvé, en particulier, Orthis Monnieri Rou, et des Lamellibranches à quelques mètres au-dessus de la couche d'Hématite du Pas et à la Bosse de la Hutte, non loin de Bas Vallon. Ces minerais sont donc dévoniens, car

⁽¹⁾ Ch. Barrois, Légende de la feuille de Saint-Brieuc, 1895 : Le bassin du Menez-Belair (Ann. Soc. géol. Nord, t. XXII, p. 199).

il faudrait, pour qu'il n'en soit pas ainsi, retirer du Dévonien tous les schistes et quartzites de la région, si semblables cependant à ceux de Saint-Gelven et du Finistère, qui contiennent des fossiles caractéristiques, et le faire débuter au grès blanc à O. Monnieri. Dans le Finistère, du reste, on trouve souvent, comme ici, des schistes ampéliteux plus ou moins développés entre les schistes et quarzites et le grès blanc.

Ces minerais dévoniens sont constitués presque partout par de l'hématite, à Bas Vallon par de la magnétite et une chlorite à structure oolitique : la bavalite. Il y a lieu de signaler, comme l'a fait M. Barrois (¹), au voisinage de celle-ci, la présence de roches diabasiques; ce sont des roches à grands cristaux; elles ont, près de Bas Vallon, l'allure de petits massifs et elles recoupent le Dévonien. Un autre fait à noter est que les schistes encaissants de la bavalite ne contiennent pas de chiastolite comme ceux de l'hématite du Pas et paraissent, par suite, être en dehors de la zone influencée par le granite; mais ils contiennent quelquefois de petites oolites argileuses, comme la bavalite elle-même.

GÉOLOGIE. — Sur la répartition des Halobies dans le Péloponèse occidental. Note de M. Ph. Négris, présentée par M. Henri Douvillé.

Dans une Note précédente (3 août 1908), nous avons reconnu Halobia cassiana et H. styriaca Mojs. dans la nappe de charriage du Péloponèse, au mont Ithôme, composée ici d'une série isoclinale, dont l'axe est formé de calcaires en plaquettes (CP), avec jaspes, enveloppés par une série jaspique avec intercalations calcaires, puis par une formation de grès, puis de nouveau par une formation de calcaires en plaquettes (CP). Je signalais en même temps des lambeaux de la série jaspique autour de la formation de grès. Depuis j'ai eu l'occasion de vérifier la composition de cette nappe au nord du Péloponèse, au-dessus du calcaire crétacé-éocène, dit de Tripolitsa. En suivant le versant sud du Chelmos, du col de Kalavryta-Soudena à l'Ouest, au col de Chelmos-Dourdouvana à l'Est, par Mazi, on observe invariablement de haut en bas la succession suivante:

Calcaire en plaquettes

Jaspes
Grès

Calcaire de Tripolitsa appartenant au substratum.

⁽¹⁾ Ch. Barrois in Lacroix, Minéralogie de la France et des Colonies, t. I, 1895, p. 400.

On remarque cependant que les formations de grès et de jaspe se coincent souvent par étirage. Cela nous permet de compléter les résultats obtenus au mont Ithòme. Les lambeaux de jaspes, qui se trouvent autour de la formation de grès sur cette montagne, ne sauraient être, d'après ce qui précède, que les vestiges de la formation jaspique, qui aurait existé autour de la formation de grès, et ainsi, en comblant les lacunes, on aurait au mont Ithôme la même succession qu'au mont Chelmos, quatre fois répétée, c'est-à-dire deux fois dans l'ordre direct et deux fois dans l'ordre inverse, et les isoclinaux ne seraient que des anticlinaux renversés. Le gisement des Halobies se trouve ici, au mont Ithôme, dans des bancs calcaires intercalés dans la formation jaspique, à la limite de celle-ci et de la formation de grès, à laquelle elle passe par alternance des deux formations; cela autorise à conclure que la formation de grès représente les étages les plus bas du système triasique, tandis que la formation jaspique, du moins dans ses parties inférieures, représente l'étage supérieur ou carnique.

C'est encore dans la partie inférieure de la série jaspique que j'ai rencontré Halobia cassiana Mojs. (déterminée par M. Th. Scouphos), dans la nappe au nord du Péloponèse, cette fois dans des bancs de jaspe vert, tout pétris d'Halobies, sur la route de l'atras à Kalavryta, au-dessus du village Dendra. La nappe ici, à allure plutôt tranquille, enveloppe le substratum fortement disloqué, et un peu plus loin, au Charri de Papantoni, on a une surface de discontinuité très facile à observer des hauteurs environnantes.

Mais si les Halobies apparaissent dans la nappe au mont Ithôme, comme sur la route de Patras-Kalavryta, il n'en est plus de même de l'Halobia superba découverte par M. Carl Renz, contre le village de Bouboucaki sur le mont Lycodimo, dans le golfe de Messénie. Ici les couches à Halobies appartiennent au substratum, sans que le doute soit possible. Ce dernier est composé de calcaires en plaquettes marneux, avec jaspes et schistes verts, souvent fortement redressés et recouverts en discordance très nette par la nappe, réduite ici à son terme supérieur, c'est-à-dire aux calcaires en plaquettes: cependant les jaspes de la nappe réapparaissent plus haut sous les calcaires, de manière à ne laisser aucun doute qu'il s'agit d'une lacune, fréquente partout où la nappe a été replissée avec son substratum après le charriage. Ici, en effet, le substratum a été énergiquement atteint par le plissement ONO éocène, qui l'a redressé, peut-être même renversé.

Le plissement a disjoint la nappe, en agissant différemment sur les diverses formations dont elle est composée, d'après leur élasticité, si bien que celles-ci ont joué les unes par rapport aux autres, en produisant au contact des brèches caractéristiques et en se déplaçant en retrait les unes par rapport aux autres.

Les couches à Halobies au Lycodimo recouvrent, peut-être par renver-

sement, comme il a été dit plus haut, une série puissante formée de bancs calcaires grenus roses ou jaunes, légèrement bréchoïdes, avec intercalations de lits de jaspe et de schistes verts. Cette série, sans doute mésozoïque, se termine à la base par un calcaire fragmentaire, comme si ce banc avait été broyé sous l'effort des pressions. Puis vient une série isoclinale alternativement formée de calcaires en plaquettes et de jaspes appartenant visiblement à la nappe (quoique le passage ici du substratum à la nappe ne soit pas bien net) et fortement redressés. Cependant le terme gréseux de la nappe n'apparaît pas.

Toutes ces circonstances peuvent être interprétées de la manière suivante : le charriage de la nappe qui a eu lieu à la limite entre le Lutétien moyen et le Lutétien supérieur, comme je l'ai montré ici même (Emersion crétacée en Grèce, 27 novembre 1905), a été accompagné de plis ONO du substratum qui ont crevé la nappe à Bouboucaki, en produisant des lacunes par étirement.

Beaucoup plus tard, à la fin du Miocène, lors des plissements pindiques ou NNO, la nappe s'est trouvée prise entre les plis rigides du Taygète d'une part, des conglomérats puissants du Péloponèse occidental d'autre part : serrée fortement entre ces deux chaînes et composée elle-même de diverses formations de rigidité variable, elle s'est séparée par décollement, suivant la stratification, entre le grès inférieur et les jaspes; les deux termes supérieurs calcaires et jaspes se sont plissés seuls en faisceaux serrés et redressés jusqu'à la verticale. La direction de ces faisceaux qui est NS généralement, au Lycodimo, passe au Nord vers Trypæs au NNE et au NE : cela trahit la présence d'un obstacle NE de ce còté contre lequel les plis pindiques se dévient, et en effet j'ai retrouvé ce pli NE sur le Taygète, en terrain cristallin, vers Georgitsa et plus bas en terrain crétacé, se dirigeant précisément vers le nord du mont Lycodimo.

Enfin rappelons que M. Carl Renz a trouvé *Halobia styriaca* au-dessus de Prostovitsa, dans l'Olonos, dans des schistes quartzeux calcarifères. Je ne saurais dire si ce gisement appartient à la nappe ou au substratum, n'ayant pas visité le gisement. Un peu à l'est, au mont Astras, j'ai constaté l'existence de la nappe sur un substratum mésozoïque, ce qui fera l'objet d'un

second Mémoire.

MÉTÉOROLOGIE. — Effluves lumineux continus pendant un orage à l'île Lifou (îles Loyalty). Note (¹) de M. NICOLAS, présentée par M. J. Violle.

Le 4 juillet 1908, à 3^h du matin, je suis réveillé par un violent orage qui éclate brusquement comme il est coutume ici. La pluie tombe en trombes d'eau véritables, recouvrant rapidement le sol d'une nappe d'environ o^{cm}, 5 de hauteur. Les éclairs et le tonnerre se succèdent avec rapidité.

A 4^h30^m, la pluie, qui continue à tomber avec force, diminue cependant un peu de violence; la foudre se tait et les éclairs sont remplacés par de véritables effluves électriques analogues aux lueurs de quelque gigantesque lampe à arc dont la marche serait irrégulière. Je les comparerais encore volontiers aux étincelles de haute fréquence, sauf qu'elles ne s'accompagnaient d'aucune crépitation sèche comme le font celles-ci.

Ces effluves, qui se dégagent de partout, durent 20 à 40 secondes, cessent pendant 2 à 3 secondes, et ainsi de suite jusqu'à 6^h du matin. Elles disparaissent rapidement devant l'aurore (le lever du jour était ce matin-là vers 6^h40^m). La pluie diminue graduellement, elle aussi, pour cesser à 8^h.

Pendant toute la durée des effluves, les détonations de la foudre étaient remplacées par un très sourd et lointain roulement continu.

En outre, de nombreuses secousses sismiques se produisaient, assez légères, il est vrai; l'une d'elles cependant, vers 5^h du matin, fut assez forte pour actionner la sonnerie d'un réveil.

Ce phénomène d'effluves lumineux, qui a duré 1 heure 30 minutes sans discontinuer, a été observé simultanément et de façon identique par moimême qui me trouvais au lieu dit Mou, à une extrémité de l'île, et à la Résidence, à 80km de là, par ma femme, M^{me} Nicolas. Il est donc très vraisemblable que ces lueurs se dégagèrent de la surface totale de l'île (115000^{ha}).

Il me fallut user d'autorité pour faire sortir de sa case un indigène à mon service qui, glacé de peur, y était encore réfugié une heure après la fin du phénomène.

Je me borne à exposer les faits sans chercher à les expliquer. Mais je ne puis m'empêcher de rapprocher de ces phénomènes la constitution madré-

⁽¹⁾ Reçue dans la séance du 28 septembre 1908.

porique des îles Loyalty formées de coraux soulevés hors de l'eau par de nombreuses poussées successives volcaniques sous-marines. De fréquentes secousses sismiques semblent prouver que ce travail n'est pas actuellement terminé. Enfin, je rappelle le voisinage des Hébrides et notamment de l'île Tanna avec le volcan Yasava encore en activité.

OCÉANOGRAPHIE. — Sur un genre particulier de fond marin dans l'étang de Thau. Note de M. L. Sudry.

Les Cartes de la Marine nos 5172 et 10059 et les *Instructions nautiques* signalent, vers le milieu de l'étang de Thau, des aiguilles *madréporiques*. Les madrépores ont reçu des pêcheurs cettois le nom de pilotis, les aiguilles celui de cadoules, et ils appellent planières les fonds de pilotis qui s'étendent en surface sans s'élever en hauteur.

Les cadoules, au nombre de plusieurs centaines, ayant chacune la forme d'un monticule isolé, se rencontrent seulement dans la partie la plus profonde et la plus vaseuse de l'étang, surtout à l'ouest de Roquerols et en face du château de Villeroi. Leur niveau est toujours supérieur à celui de la vase qui les environne par une profondeur de 9^m à 10^m; certaines parviennent jusqu'à 3^m et même 2^m au-dessous des basses eaux; la superficie de chacune d'elles est très petite et leur pente dépasse parfois 30°. Leur hauteur est donc de 6^m environ.

Elles sont constituées par une agglomération de serpules dont les tubes calcaires enchevêtrés servent de support et d'abri à une riche faune de mollusques, d'échinodermes et d'ascidies.

Les mollusques sont particulièrement abondants au sommet de la cadoule et les serpules sont à découvert sur les flancs. Les vides que laissent entre eux les tubes calcaires sont remplis : au sommet par des débris de coquilles, à la base par une vase noire et fétide en partie agglutinée en globules difficiles à désagréger, ayant environ de millimètre de diamètre, et qui sont les excreta des serpules et de certains mollusques. Il résulte de 10 analyses faites de ces fonds que les grains minéraux [fragments de coke, de houille, de brique, scories, quartz, biotite, muscovite (rare), tourmaline] constituent à peine quelques millièmes de la totalité des échantillons.

La faune des cadoules, surtout sur les flancs, possède une allure plus franchement marine que celle du reste de l'étang. Les analyses d'échantillons d'eaux recueillis en août et septembre 1908 montrent que, la densité des eaux de surface étant 1,02680, la densité, à 10^m de profondeur, au pied

d'une cadoule, est 1,02774, ce qui correspond à une différence de teneur en sel de 18,2 par kilogramme en faveur des eaux du fond.

Les serpules ont dû commencer à se développer sur des pierres ou sur des coquilles à demi enfouies dans la vase. La partie centrale de l'agglomération des tubes, plus éloignée de la vase, s'est accrue plus rapidement que les bords, de sorte que l'ensemble a pris la forme d'un monticule plus ou moins conique.

L'interdiction des dragages protège l'existence des cadoules où quatre cents pêcheurs environ se livrent à la pêche des mollusques. Peut-être des supports artificiels installés dans les intervalles séparant entre elles les cadoules ou même dans les parages de l'étang où cette formation fait défaut, faciliteraient-ils le développement des serpules, ce qui aurait pour résultat l'augmentation des fonds peuplés de mollusques comestibles.

SISMOLOGIE. — Tremblements de terre à Constantine. Note de M. P. MARTEL, présentée par M. J. Violle.

Depuis 15 ans que j'habite Constantine j'ai constaté de fréquentes secousses; personne ne s'en préoccupait; d'ailleurs dans toute l'Algérie on en ressent souvent. Ainsi à Bougie, où j'ai habité 5 ans, je me souviens d'une secousse assez forte en 1890, à 7^h environ du soir. Cette secousse avait ébranlé la maison que j'habitais et occasionné la rupture d'une ferme du toit.

Pour en revenir à Constantine, en 1907 il y a eu plusieurs secousses. En 1908, on en ressentit une très forte en février, puis de faibles, jusqu'au 18 juin où, pendant la nuit, il y en eut une de 2 à 3 secondes vers 1^h30^m. Après, de temps à autre, des tremblements insignifiants jusqu'à celui de la nuit du 3 au 4 août.

Cette année, depuis la fin des pluies en avril, nous avons eu une température très chaude et surtout du siroco, 2 ou 3 jours de suite, puis un peu de vent du Nord et reprise du siroco 2 jours après. Cela a duré ainsi en mai, juin, juillet, août, septembre et octobre.

Or, le dimanche 2 août, la première fois depuis avril, le temps s'est couvert; brusquement à 2^h de l'après-midi, un orage a éclaté très violent; il a plu, tonné, etc. de 2^h à 6^h, avec une obscurité comme rarement il y en a pendant l'orage.

Le lendemain 3, quelques faibles secousses dans la matinée; mais la nuit à 2^h 20^m, une secousse terrible qui a duré près de 10 secondes. Toutes les maisons ont été ébranlées: dans les étages supérieurs les plafonds sont tombés; les murs se sont lézardés; des cheminées ont été culbutées. Toute la ville a ressenti la secousse qui allait du Sud-Est au Nord-Ouest; mais c'est dans la partie haute que la secousse a été la plus forte: des maisons se sont écroulées et il y a eu des victimes.

Les jours suivants, les secousses ont continué et l'on en comptait de 20 à 30 par jour. Le 24 août, nouvelle secousse très forte, puis arrêt, pour recommencer à la fin du mois et dans les premiers jours de septembre.

Le reste du mois de septembre a été assez tranquille, sauf dans les derniers jours, où il y a eu quelques secousses plus fortes qui ont continué jusqu'au 3 octobre : en ce jour, à 3^h30^m, secousse violente comme celle du 3 août bien que moins longue. Depuis, jusqu'à aujourd'hui (10 octobre), nous avons encore constaté trois ou quatre secousses assez violentes, dont une le 6 à 7^h du soir et une autre le 9 à la même heure. Couché ou assis, on sent un frémissement continuel. Il est vrai qu'on est dans un état nerveux bien compréhensible.

M. Havor adresse une Note intitulée : Aéroplane à équilibre automatique.

(Renvoi à la Commission d'Aéronautique.)

MM. Tosi et Bellini adressent une Note intitulée : Les ondes dirigées en télégraphie sans fil.

(Renvoi à l'examen de la Section de Physique.)

A 4 heures et demie l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 5 heures.

G. D.